П. П. КОРОСТЕЛЕВ

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ДЛЯ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИХ РАБОТ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ
ПРИ ГОСПЛАНЕ СССР

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ им. А. А. БАЙКОВА

П. П. КОРОСТЕЛЕВ

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ДЛЯ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИХ РАБОТ

Издание второе
(переработанное и дополненное)



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва—1964

545:532·77+543—4

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР
кандидат геолого-минералогических наук
А. И. ПОНОМАРЕВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее пособие является сборником материалов и некоторых справочных данных по препаративным работам, выполняемым в химико-аналитических лабораториях. В книге отсутствуют сведения о препаративных работах по специальным и некоторым физико-химическим видам анализа. Приведены подробные методики приготовления растворов для весового, объемного и фотометрического методов анализа, по проверке титров растворов, приготовлению исходных веществ. Кроме того, описано приготовление реактивов, наиболее часто употребляемых в аналитической практике, а также указаны способы приготовления охлаждающих смесей, сушителей для эксикаторов, металлов для зарядки редукторов, получение газов и т. д. Содержатся также сведения по технике безопасности.

Книга предназначена для химиков-аналитиков, лаборантов и препаратов химико-аналитических лабораторий, работающих в области неорганического количественного анализа. Кроме того, она может быть полезна для студентов при выполнении практических работ по количественному анализу, а также для учащихся средних школ, в которых готовят лаборантов химиков-аналитиков.

Второе издание книги дополнено новым материалом и значительно переработано, внесены различные уточнения. Были учтены многие пожелания читателей, высказанные автору в письмах. Введено описание органических растворителей. Атомные, молекулярные и эквивалентные веса соединений приведены по таблице 1962 г. (углеродная шкала ^{12}C).

Во втором издании унифицирована терминология. Она приведена в соответствие с требованиями ГОСТ и рекомендацией Международной комиссии по химической номенклатуре ЮПАК при ООН, а также Комиссии по аналитической химии при Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР.

За просмотр рукописи и ряд полезных практических советов автор выражает благодарность Л. Л. Лапчинской.

Автор выражает благодарность читателям первого издания за ценные замечания и пожелания.

П. П. Коростелев

Глава I

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О РАСТВОРАХ. РАСТВОРЫ РЕАКТИВОВ

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ

Реактивами называют твердые и жидкие, а также газообразные вещества различной степени чистоты, предназначенные для разнообразных аналитических, препаративных и иных работ в химических и других лабораториях.

Реактивы выпускают нескольких степеней чистоты: технические, чистые (ч.), чистые для анализа (ч. д. а.), химически чистые (х. ч.). Квалификация «химически чистый» дается наиболее чистым веществам, которые можно приготовить в заводских или лабораторных условиях. Иногда встречаются реактивы с обозначениями — очищенный (оч.), особой чистоты (ос. ч.) и высшей очистки (в. оч.).

Иногда в химико-аналитической практике применяют загрязненные реактивы. В таких случаях реактивы подвергают предварительной очистке.

В большинстве случаев реактивы продают в стеклянных банках, бутылях, полиэтиленовых мешочках, коробках. На этикетках указано название реактива, его квалификация (ч., ч. д. а., х. ч.), вес реактива, номер ГОСТа[1], номер партии или серии, дата выпуска, номенклатурный номер[2], завод-изготовитель. Иногда дается химическая формула вещества и таблица допустимых примесей по ГОСТу.

В случае утери этикетки необходимо химическим анализом установить состав реактива и наклеить новую этикетку.

Ни в коем случае нельзя использовать в работе неизвестные или сомнительные реактивы. Если не удается установить состав реактива, его следует уничтожить.

[1] ГОСТ — Государственный общесоюзный стандарт — официальный документ, определяющий допустимые количества примесей и методы их контроля.

[2] Номенклатурный номер — номер по порядку в каталоге химических реактивов и препаратов.

Правила обращения с реактивами

1. Необходимо оберегать реактив от загрязнений и не оставлять банку с реактивом открытой. Ни в коем случае нельзя ссыпать обратно в банку реактив, случайно высыпанный на стол. При вскрытии банки с реактивом следует сначала хорошо очистить пробку снаружи от парафина, которым иногда бывают залиты пробки, затем обтереть пробку и горло чистым полотенцем.

Реактивы из банки следует брать фарфоровой ложкой или шпателем, роговым совочком, разминая слежавшиеся комки стеклянной палочкой. Нельзя брать реактив руками, а также перепутывать пробки (или крышки) от банок с другими реактивами.

2. Все склянки с растворами реактивов должны иметь этикетки или надписи на стекле с указанием названия реактива (или его формулы) и концентрации раствора. Хранить растворы реактивов необходимо в склянках, закрытых пробками (стеклянными притертыми или резиновыми). При пользовании раствором отливать его из склянки следует ровно столько, сколько требуется. Выливать обратно в склянку раствор не разрешается. Раствор наливают, держа склянку так, чтобы этикетка была обращена кверху и раствор не попадал на нее. Горло склянки вытирают фильтровальной бумагой и закрывают склянку пробкой.

Если во время работы пробки случайно будут перепутаны, то их необходимо вымыть и высушить и только после этого закрыть склянки.

Пробки кладут всегда так, чтобы притертая часть и дно пробки не касались стола.

3. На рабочем столе следует держать только те реактивы и растворы, которые нужны в данный момент. Все запасы реактивов и растворов хранят в столах или шкафах. Сильно пахнущие жидкости следует хранить и переливать только под тягой. При работе с едкими и ядовитыми веществами необходимо соблюдать соответствующие меры предосторожности. Нельзя определять реактивы по запаху прямо из горлышка, а также пробовать их на вкус. Огнеопасные вещества хранят вдали от огня.

4. Для отвешивания реактивов необходимо иметь специальные техно-химические и аналитические весы с проверенными разновесами. Для отмеривания жидкостей нужно иметь набор мерной посуды (мерные цилиндры и колбы, пипетки, бюретки). Они должны быть всегда чистыми. Посуду моют немедленно после употребления.

РАСТВОРЫ. КОНЦЕНТРАЦИЯ

Раствором называют однородные смеси двух или более веществ, которые вступают в физические и, нередко, химические взаимодействия друг с другом. Простейшие составные части раствора, которые могут быть выделены в чистом виде и смешением которых получают растворы любого возможного состава, называют компонентами раствора. Обычно компонент, находящийся в растворе в избытке по сравнению с другими компонентами, называют растворителем, остальные компоненты — растворенными веществами. Например, можно иметь растворы этилового спирта или серной кислоты в воде и растворы воды в этиловом спирте или в серной кислоте. Эти примеры показывают условность деления компонентов раствора на растворитель и растворенные вещества.

В тех случаях, когда одним из компонентов раствора является жидкость, а другими — газы или твердые вещества, то растворителем считают жидкость. Растворителем может быть вода, этиловый спирт, изоамиловый спирт, диэтиловый и уксусноэтиловый эфиры, ацетон, бензол, хлороформ, четыреххлористый углерод и многие другие органические жидкости.

Важной характеристикой растворов является их концентрация, которая выражает относительные количества компонентов в растворе.

Количества компонентов могут быть отнесены к известному количеству раствора или растворителя, при этом количества растворенных веществ выражают в весовых единицах, в молях или грамм-эквивалентах; количество растворителя или раствора выражают в весовых единицах, в молях и в объемных единицах.

Концентрацию раствора часто выражают в весовых процентах, в грамм-молях, в грамм-эквивалентах, в граммах на 1 *л* раствора, в граммах на 1 *мл* раствора (эту величину называют титром раствора). Весовой процент представляет собой массу компонента в ста единицах массы раствора.

Равные объемы растворов различных веществ одинаковой молярной концентрации содержат одинаковое число молекул растворенных веществ.

В физической химии часто выражают концентрацию числом грамм-молекул компонента в 1000 *г* растворителя (моляльные концентрации).

Существуют и другие способы выражения концентрации раствора.

Насыщенный раствор содержит максимально возможное (при данной температуре) количество растворенного вещества. Если раствор может при данной температуре растворить еще некоторое количество вещества, то он является ненасыщенным. Концентрация насыщенного раствора численно характеризует растворимость вещества при данной температуре. Растворимость выражают числом граммов вещества в 100 *мл* воды.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

Растворы процентной концентрации

Концентрация раствора, выраженная в процентах, указывает на содержание растворенного вещества в 100 *г* раствора (но не в 100 *мл* раствора).

Пусть требуется приготовить 60 *г* 40%-ного раствора азотнокислого аммония NH_4NO_3. В 100 *г* раствора должно содержаться 40 *г* NH_4NO_3, а в 60 *г* раствора должно быть *x* граммов NH_4NO_3. Составляем пропорцию

$$100 : 40 = 60 : x,$$

откуда

$$x = \frac{40 \cdot 60}{100} = 24.$$

Следовательно, требуется 24 *г* NH_4NO_3.

Необходимое количество воды находят вычитанием найденного веса NH_4NO_3 из общего веса раствора: 60 — 24=36.

Следовательно, воды требуется 36 *г* (т. е. 36 *мл*).

Приготовляя раствор, сухие вещества взвешивают на весах, воду же отмеривают мерным цилиндром (плотность воды равна единице).

Многие химические вещества представляют собой кристаллогидраты (например, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и др.). При приготовлении растворов таких веществ необходимо учитывать имеющуюся в них кристаллизационную воду.

Допустим, что необходимо приготовить 1 *кг* 10%-ного раствора сернокислой меди из кристаллогидрата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (в расчете на безводную соль).

Для приготовления 1 *кг* раствора требуется 100 *г* безводной сернокислой меди. Молекулярный вес безводной $CuSO_4$ равен 159,6 (округленно 160); молекулярный вес кристаллогидрата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ равен 249,7 (округленно 250). Следовательно, 160 *г* безводной сернокислой меди содержится в 250 *г* кристаллогидрата, а 100 *г* безводной соли будет содержаться в *x* *г* кристаллогидрата.

Составляем пропорцию

$$160 : 250 = 100 : x,$$

откуда

$$x = \frac{250 \cdot 100}{160} = 156 \text{ г}.$$

Следовательно, необходимо взять 156 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 1000 — — 156 = 844 *мл* воды.

При приготовлении 100 *мл* раствора с концентрацией менее 1% необходимую навеску вещества растворяют в 100 *мл* воды. Например, приготовляя 0,5%-ный раствор, 0,5 *г* вещества растворяют в 100 *мл* воды, а не в 99,5 *мл*, что практически приводит к несущественной ошибке.

Для приготовления раствора объемно-весовой процентной концентрации навеску вещества растворяют в воде и доводят объем до 100 *мл*. При этом, вследствие неодинаковой плотности (удельного веса) растворяемого вещества и воды, получается некоторое расхождение с концентрацией в весовых процентах, которое при высокой концентрации оказывается довольно большим. Если, например, готовят 40%-ный раствор нитрита натрия $NaNO_2$, то 40 *г* его всыпают в мерную колбу емк. 100 *мл*, прибавляют воду до метки. Взятый нитрит натрия занимает объем 40 : 2,17[1] = 18,4 *см*^{3}. Воды же до метки необходимо добавить 100 — 18,4 = 81,6 *мл*[2], в то время как для приготовления 100 *мл* 40%-ного раствора по весу нужно было бы взять только 100 — 40 = 60 *мл* воды. Общий вес раствора будет равен 40+81,6 = 121,6 *г* и процентная весовая концентрация его равна

$$\frac{40 \cdot 100}{121,6} = 33\,\%.$$

Таким образом, разница составляет 7%.

В руководствах по аналитической химии часто не уточняется, в каких именно процентах выражена концентрация растворов. В таких случаях считают, что речь идет о весовых процентах.

После того как произведены необходимые вычисления, отвешенное вещество помещают в колбу или стакан и, прилив часть отмеренной воды, взбалтывают или размешивают стеклянной палочкой до полного растворения вещества, затем добавляют остальную воду и хорошо перемешивают.

Для ускорения растворения вещество рекомендуется измельчать в фарфоровой ступке. Измельчение необходимо производить до взвешивания, потому что часть вещества при измельчении может теряться. Не рекомендуется измельчать вещества гигроскопические, так как они в измельченном виде легко поглощают влагу. Поэтому их растворяют, предварительно раздробив только большие куски.

Иногда тонко измельченное вещество в виде порошка плохо смачивается водой и плавает на ее поверхности. В этом случае рекомендуется порошок сначала смочить чистым спиртом (этиловым или метиловым), а затем прилить воду. Спирт можно применять при растворении как органических, так и неорганических веществ, если он не оказывает химического влияния на вещество или на его раствор.

---

[1] 2,17 — плотность нитрита натрия.

[2] Предполагается, что объем раствора равен сумме объемов растворителя и растворимого вещества. Фактически это справедливо в первом приближении.

Смолистые вещества, не поддающиеся измельчению в ступке, разрезают ножом на кусочки и затем помещают в растворитель.

Растворимость многих веществ увеличивается с повышением температуры, поэтому для ускорения процесса растворения иногда прибегают к подогреванию на газовой горелке или на электрической плитке (на асбестовой сетке), непрерывно помешивая, так как в противном случае осевшее на дно нерастворившееся вещество вызывает местный перегрев и происходит выброс смеси из сосуда или растрескивание посуды.

Если вещество разлагается при нагревании, то повышение температуры при растворении недопустимо.

Молярные растворы

Моль или грамм-молекула — весовое количество вещества в граммах, равное его молекулярному весу.

Молярным называется раствор, содержащий в 1 *л* одну грамм-молекулу или один моль растворенного вещества. Молярность обозначается буквой *M*.

Для приготовления 1 *M* раствора данного вещества вычисляют молекулярный вес (как сумму атомных весов входящих в него элементов) или находят его величину по справочным таблицам. Берут точную навеску, равную в граммах молекулярному весу вещества. Взвешивание производят в чистом и сухом бюксе или на часовом стекле. Затем небольшими порциями пересыпают его через воронку с укороченной трубкой в чистую мерную колбу емк. 1 *л*. (Для того чтобы вещество не забивало трубку воронки, его до взвешивания измельчают в ступке.) Затем несколько раз тщательно промывают бюкс струей воды из промывалки так, чтобы все содержимое бюкса попало в воронку, вставленную в колбу, после чего воронку также тщательно промывают. При перемешивании полностью растворяют вещество, находящееся в колбе (объем воды и соли не должен превышать половины емкости колбы), и доводят водой раствор в колбе до метки. Если производилось нагревание, то раствор до разбавления водой охлаждают до 20° С. При доведении объема раствора до метки последние порции воды добавляют по каплям, лучше всего из пипетки, прислонив ее кончик к стенке горла колбы, и наблюдают за тем, чтобы нижний край мениска касался линии метки. Колба при этом должна стоять на горизонтальной поверхности стола, а не быть в руках, во избежание некоторого нагревания раствора. Глаз наблюдателя должен находиться на уровне метки, чтобы при наблюдении сбоку противоположные линии кольцевой метки сливались в одну черту. Наблюдения следует вести на фоне белого экрана (листа бумаги). После наполнения колбы водой до метки раствор хорошо перемешивают.

Аналогично готовят 2 и 3 *M*, а также 0,1 и 0,01*M* растворы. При этом для растворения берут соответствующую навеску вещества.

Пусть, например, требуется приготовить 0,5 *л* 0,1*M* раствора двухромовокислого калия $K_2Cr_2O_7$. Молекулярный вес $K_2Cr_2O_7$ равен 294,20. Для приготовления 1 *л* 0,1 *M* раствора следовало бы взять 0,1 грамм-молекулы, т. е. 294,20·0,1 = 29,420 *г* $K_2Cr_2O_7$. Необходимое количество граммов двухромовокислого калия для приготовления 0,5 *л* раствора вычисляем умножением найденной величины навески на 0,5:

$$29{,}420 \cdot 0{,}5 = 14{,}710 \text{ г.}$$

14,710 *г* $K_2Cr_2O_7$ переводят в мерную колбу емк. 500 *мл*. После растворения соли содержимое колбы доводят до метки водой и хорошо перемешивают.

Нормальные растворы

Нормальным называется раствор, в 1 *л* которого содержится 1 *г-экв* растворенного вещества. Нормальность обозначается буквой *N*.

Количество вещества в граммах, численно равное его эквиваленту, называется грамм-эквивалентом и обозначается буквой Э.

Эквивалент кислоты равен ее молекулярному весу, деленному на основность. Эквивалент основания равен его молекулярному весу, деленному на число гидроксильных групп. Эквивалент соли равен ее молекулярному весу, деленному на число атомов металла, находящегося в составе соли, и на валентность этого металла. В окислительно-восстановительных реакциях эквивалент вещества находят делением молекулярного веса вещества на число отдаваемых или принимаемых его молекулой электронов в данной реакции.

Нормальные растворы готовят аналогично молярным, разница состоит лишь в том, что растворяемого вещества берут не грамм-молекулу, а грамм-эквивалент.

Допустим, что требуется приготовить 250 *мл* 0,1*N* раствора щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Молекулярный вес ее равен 126,064. Грамм-эквивалент равен 126,064 : 2 = 63,032.

Для приготовления 1 *л* 0,1*N* раствора требуется 63,032×0,1 = = 6,3032 *г* щавелевой кислоты. Для приготовления 250 *мл* требуется $\frac{6{,}3032 \cdot 250}{1000} = 1{,}5758$ *г* щавелевой кислоты.

Навеску щавелевой кислоты помещают в мерную колбу емк. 250 *мл*, растворяют в воде, доводят объем до метки и перемешивают.

Практически нет необходимости точно отвешивать вычисленное количество щавелевой кислоты. Это было бы связано с многократным отбавлением и досыпанием вещества в чередовании со взвешиванием, что отнимает много времени. Некоторые вещества заметно изменяются на воздухе, теряя кристаллизационную воду (выветри-

ваются), или поглощают CO_2 и влагу из воздуха, в этом случае длительное взвешивание приводит к бóльшей ошибке. Обычно берут навеску, сходящуюся с рассчитанной в двух десятичных знаках, взвешивают вещество с точностью до четвертого знака и растворяют в требуемом объеме воды. Затем вычисляют нормальность раствора, которая не будет равняться точно 0,1 или 0,01N. Это внесет некоторые затруднения в дальнейшие расчеты, что вполне оправдывается экономией времени при взвешивании.

Положим, что в нашем примере навеска щавелевой кислоты была взята равной 1,5794 *г*. Объем раствора — 250 *мл*. Рассчитаем нормальность приготовленного раствора.

Вычислим число взятых грамм-эквивалентов щавелевой кислоты, для этого разделим число граммов на величину грамм-эквивалента. Получим 1,5794 : 63,032 грамм-эквивалентов щавелевой кислоты. Столько ее было растворено в 250,0 *мл*. Вычислим число грамм-эквивалентов, приходящихся на 1 *л* раствора, т. е. величину нормальности раствора.

Составим пропорцию:

$$\begin{aligned} 250\ мл &— \quad 1{,}5794 : 63{,}032 \\ 1000\ мл &— \quad N, \end{aligned}$$

откуда

$$N = \frac{1{,}5794 \cdot 1000}{63{,}032 \cdot 250} = 0{,}1002.$$

Таким образом, нормальность N нашего раствора щавелевой кислоты будет равна 0,1002.

Покажем в общем виде, как следует вычислять нормальность раствора, если он был приготовлен по точной навеске. Пусть в мерной колбе емкостью v *мл* было растворено a *г* вещества, имеющего грамм-эквивалент E. Нужно вычислить нормальность N этого раствора, т. е. найти число грамм-эквивалентов вещества, содержащегося в 1 *л* раствора.

Для приготовления раствора было взято $a : E$ грамм-эквивалентов вещества. Это число грамм-эквивалентов было растворено в мерной колбе емкостью v *мл*. Составляем пропорцию:

$$\begin{aligned} v\ мл &— \quad a : E\ г\text{-}экв \\ 1000\ мл &— \quad N, \end{aligned}$$

откуда

$$N = \frac{a \cdot 1000}{E \cdot v}.$$

0,01 или 0,001 N растворы чаще всего готовят разбавлением в 10 раз соответственно 0,1 или 0,01 N раствора. Для этого отбирают пипеткой, например 50 *мл* 0,1 N раствора и переводят в мерную колбу емк. 500 *мл*, разбавляют водой раствор до метки и, хорошо перемешав его, получают 0,01 N раствор.

Приготовление растворов из фиксаналов

Фиксанал представляет собой точно отвешенное количество реактива или его раствора, запаянного в стеклянную ампулу. Фиксанал продается в коробках по 10 ампул. На каждой ампуле имеется обозначение формулы находящегося в ампуле вещества и его количества — 0,1 или 0,01 *г-экв*.

При количественном перенесении содержимого ампулы в мерную колбу емк. 1 *л* получаются точно 0,1 или 0,01 N раствор.

Перед приготовлением раствора сначала удаляют теплой водой штемпель (или этикетку) на ампуле, затем обмывают ее дистиллированной водой. После этого в обычную химическую воронку (см. рис. 1) помещают коротким острым концом вверх боек с крестовидным утолщением, который обычно прилагается к каждой коробке фиксанала. Воронку с бойком вставляют в горло мерной колбы емк. 1 *л*. Затем дно ампулы разбивают осторожным ударом об острый конец бойка. После чего пробивают вторым бойком боковое (верхнее) углубление ампулы. Содержимое ампулы тщательно вымывают струей воды из промывалки в мерную колбу. Вещество в колбе растворяют в воде при взбалтывании и доводят объем раствора до метки. Колбу закрывают пробкой и раствор хорошо перемешивают.

Фиксаналы едких щелочей могут храниться не более 6 мес. так как они при более длительном хранении загрязняются продуктами выщелачивания стекла. Фиксаналы солей и кислот могут храниться неограниченное время.

При пользовании фиксаналом 0,1 N иода необходимо перед вскрытием ампулы поместить в мерную колбу 30—40 *г* иодида калия. Если же ампула содержит 0,01 *г-экв* иода, то добавка иодида калия не требуется. Для растворения вполне достаточно того количества иодида калия, которое имеется в ампуле. Содержимое ампулы можно растворить в мерной колбе емк. 100 *мл* или 1 *л* для получения соответственно 0,1 или 0,01 N раствора иода.

Выпускают фиксаналы следующих веществ: H_2SO_4, HCl, $NaOH$, KOH, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, $NaCl$, $Na_2C_2O_4$, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, $KMnO_4$, $AgNO_3$, NH_4SCN, $KSCN$, $K_2C_2O_4$, $NaSCN$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, J_2, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, KCl, KJ, NH_4Cl, K_2CO_3, KJO_3.

Фиксаналы дают возможность быстро приготовить 0,1 или 0,01 N растворы в экспедиционных условиях.



Рис. 1. Приготовление растворов из фиксаналов

ИЗМЕРЕНИЕ ПЛОТНОСТИ (УДЕЛЬНОГО ВЕСА) РАСТВОРОВ

Плотность показывает, во сколько раз вес данной жидкости больше или меньше веса такого же объема воды (при одинаковой температуре).

Для измерения плотности растворов и жидкостей пользуются ареометром или пикнометром.

Измерение плотности ареометром

Ареометр представляет собой стеклянную трубку, расширенную внизу и имеющую на конце стеклянный шарик, заполненный дробью, специальной массой или ртутью. В верхней узкой части ареометра имеется шкала с делениями.

Для измерения плотности ареометр погружают в жидкость. Чем меньше плотность жидкости, тем глубже погружается в нее ареометр. Поэтому счет делений шкалы ареометра всегда идет сверху вниз. Промежутки между цифрами разделены на более мелкие деления; они позволяют измерять плотность с точностью до третьего знака.

Плотность растворов может быть больше и меньше единицы, поэтому и ареометры изготовляются с различным положением единицы на шкале (внизу или вверху). У наиболее точных ареометров шкала делений охватывает значения плотности в пределах 0,2—0,4 единицы (например, от 0,800 до 1,000; от 1,000 до 1,200 и т. д.). Набор ареометров хранится в футляре.

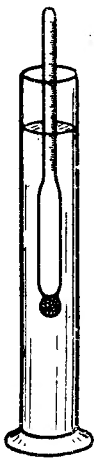


Рис. 2. Правильное положение ареометра при измерении плотности

Иногда ареометр бывает снабжен термометром, что позволяет контролировать температуру, при которой измеряется плотность. Для измерения концентрации спирта существуют ареометры специального назначения — спиртометры.

Плотность измеряют ареометром в высоком стеклянном цилиндре емкостью не менее 0,5 *л*. В цилиндр примерно на $^3/_4$ наливают исследуемый раствор и осторожно начинают погружать в него ареометр, не выпуская из рук до тех пор, пока не убедятся, что ареометр плавает. Ареометр должен находиться в центре цилиндра и ни в коем случае не касаться стенок его или быть близко к ним, так как из-за мениска показания ареометра искажаются. Конечно, совершенно недопустимо, чтобы ареометр касался дна цилиндра (рис. 2).

Отсчет производят по делениям шкалы ареометра, на уровне верхнего края мениска жидкости.

После измерения ареометр осторожно вынимают из цилиндра, обмывают водой, вытирают и убирают в футляр.

Зная плотность раствора, по соответствующей таблице справочника, находят его концентрацию. Если в таблице нет цифры, точно отвечающей отсчету по шкале ареометра, то концентрацию растворенного вещества вычисляют интерполированием по двум ближайшим величинам. Например, плотность раствора NaOH, измеренного ареометром, оказалась равной 1,248. Требуется определить процентное содержание NaOH в растворе. В табл. 2 (см. стр. 25) находим значения удельных весов, близкие к 1,248 (большее и меньшее), и соответствующие им процентные содержания NaOH.

Находим разности:

$$\begin{array}{l} 1{,}250 - 22{,}8\ \% \\ \underline{1{,}245 - 22{,}4\ \%} \\ 0{,}005 - 0{,}4\ \% \end{array}.$$

Отсюда следует, что при увеличении плотности раствора на 0,005 процентное содержание NaOH увеличивается на 0,4%. Найденная нами плотность меньше наибольшей табличной величины на 1,250—1,248 = 0,002.

Составляем пропорцию:

$$0{,}005 : 0{,}4 = 0{,}002 : x,$$

откуда

$$x = \frac{0{,}4 \cdot 0{,}002}{0{,}005} = 0{,}16\ \%,$$

т. е. процентное содержание NaOH, соответствующее плотности 0,002, составляет 0,16%. Вычитая эту величину из процентного содержания NaOH, соответствующего большей табличной величине плотности, находим величину процентного содержания NaOH в растворе: 22,8% — 0,16% = 22,64%.

Такая интерполяция может применяться только в тех случаях, когда растворы не слишком концентрированы и процентное содержание вещества в растворе изменяется прямо пропорционально изменению плотности. Для очень концентрированных растворов следует пользоваться более подробными таблицами, с меньшими интервалами в значениях плотности.

Измерение плотности пикнометром

Более точно плотность измеряют пикнометром. Пикнометр представляет собой узкогорлую колбочку емк. 5, 10 или 25 *мл* с меткой (рис. 3).

Для измерения плотности пикнометр тщательно промывают, споласкивают сначала спиртом, а затем диэтиловым эфиром и, наконец, продувают горячим воздухом. Пустой высушенный пикнометр взвешивают на аналитических весах (P). Затем наполняют его точно до метки дистиллированной водой и взвешивают (P_1). Затем воду выливают, тщательно высушивают пикиометр и, наполнив его

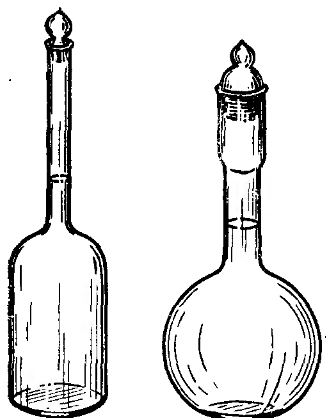


Рис. 3. Пикнометры

исследуемой жидкостью, взвешивают (P_2). По результатам взвешиваний вычисляют плотность жидкости по формуле

$$d = \frac{P_2 - P}{P_1 - P}.$$

Плотность растворов в таблицах указана для определенной температуры (например, для 20° С). Если температура при взвешивании отличается от табличной, то вводят поправку на температуру; плотность обычно уменьшается с повышением температуры. Например, плотность 90%-ной серной кислоты при температуре 15, 20 и 25° С равна соответственно 1,8198; 1,8144 и 1,8090.

При увеличении температуры от 20 до 25° С плотность уменьшается на 1,8144 — 1,8090 = 0,0054; плотность уменьшается на каждый градус на 0,0054 : 5 = 0,0011. Если, например, взвешивание проводили при 22° С, то плотность будет 1,8144 — 0,0011·2 = = 1,8144 — 0,0022 = 1,8122.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ РАЗБАВЛЕНИЕМ. ПЕРЕСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Иногда приходится готовить разбавленные растворы из более концентрированных, смешивать растворы разных концентраций или же пересчитывать одну концентрацию на другую. Ниже приведены типичные примеры.

1. 20 *г* вещества ресторено в 100 *мл* воды. Какова процентная концентрация раствора?

Раствор весит 100 + 20 = 120 *г*. 120 *г* раствора содержат 20 *г* вещества, а 100 *г* раствора *x* *г* вещества.

$$120 : 20 = 100 : x,$$

откуда

$$x = \frac{20 \cdot 100}{120} = 16{,}7\ \%.$$

2. 150 *г* 40%-ного раствора едкого натра нужно разбавить водой чтобы получить 15%-ный раствор. Сколько требуется добавить воды? Сколько граммов получится 15%-ного раствора?

В 150 *г* 40%-ного раствора содержится

$$\frac{150 \cdot 40}{100} = 60\ г\ NaOH.$$

Из 60 *г* NaOH можно приготовить 15%-ного раствора:

$$15 : 100 = 60 : x,$$

$$x = \frac{100 \cdot 60}{15} = 400\ г.$$

Следовательно, к 150 *мл* 40%-ного раствора NaOH необходимо добавить 400 — 150 = 250 *мл* воды.

3. К 135 *мл* воды прибавлено 90 *г* 42%-ного раствора серной кислоты. Какой процентной концентрации получился раствор?

В 90 *г* 42%-ного раствора содержится H_2SO_4

$$\frac{90 \cdot 42}{100} = 37{,}8\ г.$$

После добавления 135 *мл* воды раствор стал весить 90 + 135 = = 225 *г*.

Концентрация раствора H_2SO_4

$$\frac{37{,}8 \cdot 100}{225} = 16{,}8\ \%.$$

4. Сколько 22%-ного раствора едкого кали можно получить из 1 *л* 47,8%-ного раствора KOH с пл. 1,485? Сколько для этого нужно добавить к раствору воды?

1 *л* раствора весит 1·1,485 = 1,485 *кг*, или 1485 *г*. В нем содержится

$$\frac{1485 \cdot 47{,}8}{100} = 710\ г\ KOH.$$

Из 710 *г* KOH можно получить 22%-ного раствора KOH:

$$22 : 100 = 710 : x,$$

$$x = \frac{100 \cdot 710}{22} = 3230\ г.$$

Требуется добавить воды 3230—1485 = 1745 *мл*.

5. Какова концентрация раствора, если смешано 80 *г* 25%-ного и 60 *г* 42%-ного раствора едкого натра?

80 *г* 25%-ного раствора содержат

$$\frac{80 \cdot 25}{100} = 20\ г\ NaOH;$$

60 *г* 42%-ного раствора содержат

$$\frac{60 \cdot 42}{100} = 25{,}2\ г\ NaOH,$$

Всего 140 *г* раствора содержат 45,2 *г* NaOH.

Концентрация раствора будет:

$$140 : 45,2 = 100 : x,$$

$$x = \frac{45,2 \cdot 100}{140} = 32,3\%$$

6. Сколько воды необходимо добавить к 1 *л* 24%-ного раствора аммиака с пл. 0,910, чтобы получить 5%-ный раствор?

1 *л* 24%-ного раствора аммиака весит $0,910 \cdot 1 = 0,910$ *кг*, или 910 *г*.

Так как количество аммиака остается одним и тем же, то можно написать

$$910 \cdot 24 = (910 + x) \cdot 5,$$

где x — количество воды. Находим x:

$$(910 + x) \cdot 5 = 910 \cdot 24,$$

$$4550 + 5x = 21840,$$

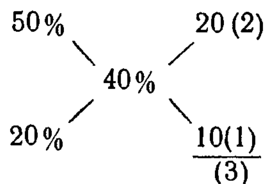
$$5x = 21840 - 4550 = 17\,290,$$

$$x = \frac{17\,290}{5} = 3460 \text{ мл},$$

т. е. воды требуется добавить в количестве 3460 *мл*.

7. Необходимо приготовить 80 *мл* 40%-ного раствора щелочи из имеющихся 50 и 20%-ных растворов. Сколько следует взять того и другого раствора?

По правилу параллелограмма



находим, что 50 и 20%-ные растворы должны быть смещены друг с другом в отношении 2 : 1 и составлять в сумме 80 *мл*;

$$1 \text{ ч. раствора } = \frac{80}{3} = 26,7 \text{ мл}.$$

Следовательно, 20%-ного раствора следует взять 26,7 *мл*, а 50%-ного $80 - 26,7$ *мл* $= 53,3$ *мл*.

Можно составить систему уравнений с двумя неизвестными, обозначив через x число миллилитров 50%-ного раствора, а через y — число миллилитров 20%-ного раствора:

$$x + y = 80 \text{ и } 50x + 20y = 80 \cdot 40,$$

откуда

$$x = 80 - y.$$

Решаем способом подстановки:

$$50(80 - y) + 20y = 3200;$$

$$4000 - 50y + 20y = 3200;$$

$$-50y + 20y = 3200 - 4000, \text{ или } 30y = 800,$$

$$y = \frac{800}{30} = 26,7 \text{ мл},$$

$$x = 80 - 26,7 = 53,3 \text{ мл}.$$

8. Сколько следует добавить воды к 2 *л* 40%-ного раствора едкого натра с пл. 1,43, чтобы получить 10%-ный раствор щелочи?

Раствор весит $2 \cdot 1,43 = 2,86$ *кг* $= 2860$ *г*. В этом растворе содержится

$$\frac{2860 \cdot 40}{100} = 1144 \text{ г } NaOH,$$

из этого количества NaOH может быть получено 10%-ного раствора

$$10 : 100 = 1144 : x,$$

$$x = \frac{1144 \cdot 100}{10} = 11440 \text{ мл} = 11,44 \text{ л},$$

т. е. воды требуется добавить $11,44 - 2,86 = 8,58$ *л*.

9. 1,966 *г* хлорида натрия растворены в воде в мерной колбе емк. 200 *мл* и разбавлены водой до метки. Какова молярная концентрация раствора?

В 1 *л* раствора содержится:

$$\frac{1,966 \cdot 1000}{200} = 9,830 \text{ г } NaCl$$

Мол. вес NaCl равен 58,44; молярность раствора

$$M = \frac{9,830}{58,44} = 0,1682.$$

10. Какова молярная концентрация 15,20%-ного раствора карбоната натрия Na_2CO_3 с пл. 1,16?

1 *л* раствора весит $1 \cdot 1,16 = 1,16$ *кг* $= 1160$ *г*.; в нем содержится:

$$\frac{1160 \cdot 15,20}{100} = 176,3 \text{ г } Na_2CO_3,$$

что составляет

$$\frac{176,3}{105,99} = 1,663 \text{ мол/л}$$

(105,99 — молекулярный вес Na_2CO_3).

11. Как приготовить 1 *л* 0,2 *N* раствора KOH из 27,3%-ного раствора с пл. 1,260?

$Э_{KOH} = 56,11$; 1 *л* 0,2 *N* раствора должен содержать $56,11 \cdot 0,2 = 11,222$ *г* KOH.

11,222 *г* KOH содержатся в x граммах 27,3%-ного раствора; из пропорции

$$27{,}3 : 100 = 11{,}22 : x$$

находим

$$x = \frac{100 \cdot 11{,}22}{27{,}3} = 41{,}1\ г \text{ или } 41{,}1 : 1{,}260 = 32{,}6\ мл.$$

Следовательно, необходимо 32,6 *мл* 27,3%-ного раствора KOH разбавить водой в мерной колбе до объема 1 *л*.

12. Как приготовить 4 *л* 0,1 N раствора HNO_3 из 42,9%-ного раствора азотной кислоты с пл. 1,265?

$Э_{HNO_3} = 63{,}012$; в 4 *л* 0,1 N раствора HNO_3 должно содержаться $4 \cdot 0{,}1 \cdot 63{,}012 = 25{,}2048$ *г* HNO_3. Находим:

$$42{,}9 : 100 = 25{,}20 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot 25{,}20}{42{,}9} = 58{,}74\ г \text{ или } 58{,}74 : 1{,}265 = 46{,}4\ мл.$$

Следовательно, 46,4 *мл* 42,9%-ного раствора HNO_3 необходимо разбавить водой до 4 *л*.

13. Какова молярная концентрация:

а) $K_4[Fe(CN)_6]$ — 16%-ного раствора с пл. 1,112?

б) $AgNO_3$ — 8,0%-ного раствора с пл. 1,064?

в) $ZnSO_4$ — 8,0%-ного раствора с пл. 1,084?

Для вычисления молярной концентрации раствора следует разделить вес растворенного вещества, находящегося в 1 *л* раствора, на его молекулярный вес:

а) $\frac{16{,}0 \cdot 1000 \cdot 1{,}112}{100 \cdot M} = \frac{160 \cdot 1{,}112}{368{,}36} = 0{,}4830$ *мол/л*;

б) $\frac{8{,}0 \cdot 1000 \cdot 1{,}064}{100 \cdot M} = \frac{80 \cdot 1{,}064}{169{,}87} = 0{,}5011$ *мол/л*;

в) $\frac{8{,}0 \cdot 1000 \cdot 1{,}084}{100 \cdot M} = \frac{80 \cdot 1{,}084}{161{,}43} = 0{,}5372$ *мол/л*.

14. Из 120 *мл* 18%-ного раствора хлорида натрия с пл. 1,1364 необходимо приготовить 0,8 N раствор. До какого объема следует разбавить этот раствор?

120 *мл* 18%-ного раствора NaCl весят: $120 \cdot 1{,}1364 = 136{,}37$ *г* и содержат:

$$\frac{136{,}37 \cdot 18}{100} = 24{,}55\ г\ NaCl$$

$Э_{NaCl} = 58{,}44$. В 1 *л* 0,8 N раствора должно содержаться $58{,}44 \cdot 0{,}8 = 46{,}75$ *г* NaCl.

46,75 *г* NaCl позволяет получить 1 *л* 0,8N раствора.

24,55 *г* NaCl позволяет получить x *мл* 0,8N раствора.

$$46{,}75 : 1000 = 24{,}55 : x,$$

$$x = \frac{1000 \cdot 24{,}55}{46{,}75} = 525\ мл.$$

Следовательно, 120 *мл* 18%-ного NaCl необходимо разбавить водой до 525 *мл*, т. е. добавить $525 - 120 = 405$ *мл* воды.

15. Какой нормальности получится раствор соляной кислоты, если 3 *мл* концентрированной соляной кислоты разбавлены водой до метки в колбе емк. 250 *мл*?

Концентрированная соляная кислота содержит 37,3% HCl, пл. кислоты 1,185, $Э_{HCl} = 36{,}46$. 3 *мл* концентрированной соляной кислоты весят: $3 \cdot 1{,}185 = 3{,}555$ *г* и содержат:

$$\frac{3{,}555 \cdot 37{,}3}{100} = 1{,}326\ г\ HCl$$

Нормальность полученного раствора соляной кислоты:

$$\frac{1{,}326 \cdot 1000}{36{,}46 \cdot 250} = 0{,}1455\ N.$$

16. Какую плотность будет иметь раствор H_2SO_4, если раствор H_2SO_4 пл. 1,5 разбавить на 10% водой?

1 *л* имеющейся H_2SO_4 $1 \cdot 1{,}5 = 1{,}5$ *кг* = 1500 *г*.

1 *л* полученного раствора H_2SO_4 будет содержать 90% этой кислоты, что составит по весу $\frac{1500 \cdot 90}{100} = 1350$ *г*

и займет объем $\frac{1350}{1{,}5} = 900$ *мл*.

10% воды составляют 100 *мл* и весят 100 *г*.

Вес 1 *л* разбавленного раствора H_2SO_4 составит $1350 + 100 = 1450$ *г*, а плотность его $\frac{1450}{1000} = 1{,}45$.

Общая формула для решения таких задач:

$$d = \frac{D \cdot (100 - P)}{100} + \frac{D_1 \cdot P}{100},$$

где d — плотность полученного раствора, D и D_1 — плотность исходных растворов, P — процент разбавления.

По этой же формуле можно вычислить процент разбавления, чтобы получить раствор необходимой плотности.

Например, требуется приготовить раствор H_2SO_4 с пл. 1,5 из раствора H_2SO_4 с пл. 1,8.

Вычислим P по формуле:

$$1{,}5 = \frac{1{,}8 \cdot (100 - P)}{100} + \frac{1 \cdot P}{100}.$$

Умножив на 100, имеем:

$$150 = 180 - 1{,}8\,P + P;\ 150 - 180 = -1{,}8\,P + P.$$

Переменив знаки на обратные, получим:

$$30 = 0{,}8\,P,\ P = \frac{30}{0{,}8} = 37{,}5\ \%.$$

Таблица 1

Формулы для перехода от одних выражений концентраций растворов к другим

Принятые обозначения: d — плотность раствора; W — молекулярный вес растворенного вещества; E — грамм-эквивалентный вес растворенного вещества

	A	B	C	N	M	L
Процентная (*г*/100 *г* раствора, вес. %) $A=$	A	$\frac{100B}{100+B}$	$\frac{C}{10d}$	$\frac{NE}{10d}$	$\frac{MW}{10d}$	$\frac{100LW}{1000+LW}$
В граммах растворенного вещества на 100 *г* растворителя $B=$	$\frac{100A}{100-A}$	B	$\frac{100C}{1000d-C}$	$\frac{100NE}{1000d-NE}$	$\frac{100MW}{1000d-MW}$	$\frac{LW}{10}$
В граммах на 1 *л* раствора (*г/л*) $C=$	$10Ad$	$\frac{1000Bd}{100+B}$	C	NE	MW	$\frac{1000LWd}{1000+LW}$
Нормальная $N=$	$\frac{10Ad}{E}$	$\frac{1000Bd}{(100+B)E}$	$\frac{C}{E}$	N	$\frac{MW}{E}$	$\frac{1000LWd}{(1000+LW)E}$
Молярная $M=$	$\frac{10Ad}{W}$	$\frac{1000Bd}{(100+B)W}$	$\frac{C}{W}$	$\frac{NE}{W}$	M	$\frac{1000Ld}{1000+Wd}$
Моляльная (число молей растворенного вещества на 1000 *г* растворителя) $L=$	$\frac{1000A}{(100-A)W}$	$\frac{10B}{W}$	$\frac{1000C}{(1000d-C)W}$	$\frac{1000NE}{(1000d-NE)W}$	$\frac{1000M}{1000d-MW}$	L

Следовательно, раствор необходимо разбавить водой на 37,5%, т. е. на каждые 62,5 *мл* раствора следует добавить 37,5 *мл* воды:

Формулы для перехода от одних выражений концентраций растворов к другим приведены в табл. 1.

РАСТВОРЫ ЩЕЛОЧЕЙ И АММИАКА

Едкий натр и едкое кали

Из растворов щелочей в лабораторной практике чаще всего применяют растворы едкого натра и едкого калия. В продаже они имеются в виде технических, чистых (ч.), чистых для анализа (ч. д. а.) и химически чистых (х. ч.) препаратов. Технический едкий натр часто называют каустической содой. Каустическая сода содержит кроме NaOH заметные количества хлорида натрия, силиката натрия, карбоната натрия и другие примеси.

Препарат едкого натра (х. ч. или ч.д.а.) содержит не менее 95% NaOH, а едкого калия — не менее 82% KOH.

Чистые щелочи выпускают в виде белых пластинчатых кусков, а химически чистые — в виде чешуек или палочек, кристаллических в изломе. На воздухе щелочи поглощают воду и CO_2.

Щелочи хранят в хорошо закрытых стеклянных банках с корковыми пробками, залитыми парафином. Щелочи не рекомендуется хранить в банках с притертой пробкой.

Щелочи и их концентрированные растворы сильно действуют на кожу, одежду и обувь, поэтому с ними необходимо обращаться с большой осторожностью. Ни в коем случае не следует брать щелочи голыми руками: их берут пинцетом, тигельными щипцами или, в крайнем случае, надевают на руки резиновые перчатки. Пересыпать щелочи можно фарфоровой ложкой. При попадании капли раствора или кусочка щелочи на незащищенную кожу необходимо немедленно их удалить и тщательно промыть пораженное место большим количеством воды до исчезновения мыльного ощущения.

(О помощи при ожоге щелочами см. на стр. 337.)

Растворы щелочей готовят в фарфоровой посуде. Стеклянная посуда может легко треснуть от неравномерного разогревания при растворении. Кроме того, концентрированные щелочи разъедают стекло более сильно, чем фарфор. Необходимое количество щелочи в виде кусков отвешивают на технических весах, помещают в фарфоровый стакан и наливают воду. При растворении щелочи в воде наблюдается сильное разогревание. Раствор следует все время перемешивать стеклянной палочкой.

Небольшие количества раствора можно готовить в стеклянной посуде, растворяя мелкие кусочки щелочи.

Вначале рекомендуется готовить концентрированные растворы NaOH (40% и выше), так как в таких концентрированных растворах многие примеси, как, например, Na_2CO_3, не растворяются

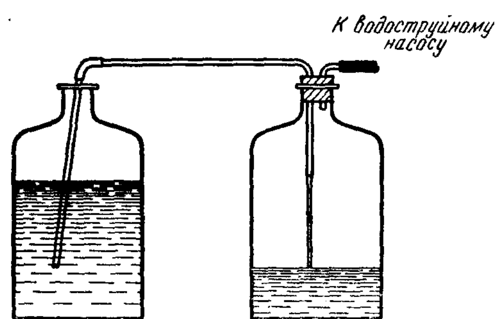


Рис. 4. Приспособление для переливания щелочей

и при стоянии оседают на дно. Отстаивание продолжается несколько дней (не менее двух), в результате чего на дне сосуда образуется слой карбоната. Отстоявшийся прозрачный раствор щелочи осторожно сливают (лучше всего сифоном) в другой сосуд.

После полного растворения щелочи и остывания до температуры 40—50° С растворы переливают в стеклянную бутыль, которую плотно закрывают резиновой пробкой с трубкой, наполненной натронной известью (для поглощения CO_2 из воздуха), и оставляют отстаиваться.

Для переливания отстоявшегося раствора щелочи в другой сосуд применяют приспособление (рис. 4), состоящее из пробки с двумя отверстиями, в которые вставлены две стеклянные трубки, согнутые под прямым углом. Одна из этих трубок входит в пустую бутыль приблизительно на $^1/_3$ ее высоты. С наружного конца к ней присоединена при помощи кусочка резиновой трубки другая стеклянная трубка, которую опускают в бутыль с отстоявшейся щелочью. Вторая трубка опускается ниже пробки на 1—2 *см*, к ней присоединяют водоструйный насос. Включив насос и опустив длинную трубку в бутыль с раствором щелочи, не взмучивая осадка, переводят его в другую бутыль.

Концентрированные растворы щелочей при хранении сильно разъедают стекло, выщелачивая из него кремневую кислоту. Поэтому внутренние стенки бутылей для хранения щелочей покрывают парафином. Для этого несколько кусочков парафина кладут внутрь бутыли и нагревают последнюю до 60—80° С в сушильном шкафу. Расплавленный парафин поворачиванием бутыли равномерно распределяют по всей внутренней поверхности, затем дают остыть.

Растворы щелочей меньшей концентрации приготовляют разбавлением концентрированных растворов. При помощи ареометра измеряют плотность раствора и по табл. 2 или 3 находят процентное содержание щелочи. По этим данным рассчитывают количества раствора и воды, необходимые для приготовления раствора щелочи требуемой концентрации.

Допустим, что концентрированный раствор едкого натра имеет пл. 1,410; по таблице находим, что концентрация NaOH этого раствора равна 38,0%. Требуется приготовить 1 *л* 0,2*N* раствора NaOH

Таблица 2

Плотность водных растворов NaOH при 20°С

Пл.	NaOH, %	г NaOH в 100 мл	Пл.	NaOH, %	г NaOH в 100 мл	Пл.	NaOH, %	г NaOH в 100 мл
1,000	0,16	0,16	1,180	16,4	19,40	1,360	33,1	44,96
1,005	0,60	0,61	1,185	16,9	20,02	1,365	33,5	45,80
1,010	1,05	1,06	1,190	17,4	20,64	1,370	34,0	46,60
1,015	1,49	1,51	1,195	17,8	21,27	1,375	34,5	47,44
1,020	1,94	1,98	1,200	18,3	21,90	1,380	35,0	48,32
1,025	2,39	2,44	1,205	18,7	22,54	1,385	35,5	49,16
1,030	2,84	2,92	1,210	19,2	23,18	1,390	36,0	50,04
1,035	3,30	3,40	1,215	19,6	23,83	1,395	36,5	50,92
1,040	3,75	3,88	1,220	20,1	24,49	1,400	37,0	51,80
1,045	4,20	4,39	1,225	20,5	25,14	1,405	37,5	52,68
1,050	4,67	4,89	1,230	21,0	25,80	1,410	38,0	53,56
1,055	5,11	5,39	1,235	21,4	26,48	1,415	38,5	54,44
1,060	5,55	5,90	1,240	21,9	27,15	1,420	39,0	55,36
1,065	6,01	6,41	1,245	22,4	27,83	1,425	39,5	56,28
1,070	6,48	6,92	1,250	22,8	28,52	1,430	40,0	57,20
1,075	6,92	7,45	1,255	23,3	29,21	1,435	40,5	58,12
1,080	7,38	7,97	1,260	23,7	29,90	1,440	41,0	59,08
1,085	7,82	8,49	1,265	24,2	30,60	1,445	41,6	60,04
1,090	8,28	9,03	1,270	24,7	31,30	1,450	42,1	61,00
1,095	8,74	9,56	1,275	25,1	32,00	1,455	42,6	61,96
1,100	9,19	10,11	1,280	25,6	32,71	1,460	43,1	62,96
1,105	9,65	10,66	1,285	26,0	33,43	1,465	43,6	63,92
1,110	10,1	11,21	1,290	26,5	34,16	1,470	44,2	64,92
1,115	10,6	11,77	1,295	26,9	34,89	1,475	44,7	65,92
1,120	11,0	12,33	1,300	27,4	35,62	1,480	45,2	66,92
1,125	11,5	12,90	1,305	27,9	36,37	1,485	45,8	67,92
1,130	11,9	13,47	1,310	28,3	37,11	1,490	46,3	68,92
1,135	12,4	14,04	1,315	28,8	37,86	1,495	46,8	69,96
1,140	12,8	14,62	1,320	29,3	38,62	1,500	47,3	71,00
1,145	13,3	15,20	1,325	29,7	39,39	1,505	47,9	72,00
1,150	13,7	15,79	1,330	30,2	40,16	1,510	48,4	73,04
1,155	14,2	16,38	1,335	30,7	40,92	1,515	48,9	74,08
1,160	14,6	16,98	1,340	31,1	41,72	1,520	49,4	75,12
1,165	15,1	17,58	1,345	31,6	42,52	1,525	50,0	76,20
1,170	15,5	18,18	1,350	32,1	43,32	1,530	50,5	77,24
1,175	16,0	18,79	1,355	32,6	44,12			

Таблица 3

Плотность водных растворов KOH при 20°C

Пл.	KOH, %	г KOH в 100 мл	Пл.	KOH, %	г KOH в 100 мл	Пл.	KOH %	г KOH в 100 мл
1,000	0,20	0,20	1,180	19,4	22,83	1,360	36,7	49,96
1,005	0,74	0,75	1,185	19,9	23,53	1,365	37,2	50,76
1,010	1,30	1,31	1,190	20,4	24,24	1,370	37,7	51,58
1,015	1,84	1,87	1,195	20,9	24,95	1,375	38,2	52,40
1,020	2,38	2,43	1,200	21,4	25,66	1,380	38,6	53,21
1,025	2,93	3,00	1,205	21,9	26,37	1,385	39,0	54,03
1,030	3,47	3,58	1,210	22,4	27,08	1,390	39,5	54,85
1,035	4,03	4,17	1,215	22,9	27,80	1,395	39,9	55,69
1,040	4,58	4,76	1,220	23,4	28,52	1,400	40,4	56,52
1,045	5,12	5,35	1,225	23,9	29,24	1,405	40,8	57,35
1,050	5,66	5,94	1,230	24,4	29,98	1,410	41,3	58,18
1,055	6,20	6,54	1,235	24,9	30,70	1,415	41,7	59,02
1,060	6,74	7,14	1,240	25,4	31,45	1,420	42,2	59,86
1,065	7,28	7,75	1,245	25,9	32,18	1,425	42,6	60,71
1,070	7,82	8,37	1,250	26,3	32,93	1,430	43,0	61,55
1,075	8,36	8,99	1,255	26,8	33,67	1,435	43,5	62,39
1,080	8,89	9,60	1,260	27,3	34,42	1,440	43,9	63,25
1,085	9,43	10,23	1,265	27,8	35,17	1,445	44,4	64,10
1,090	9,96	10,86	1,270	28,3	35,93	1,450	44,8	64,95
1,095	10,5	11,49	1,275	28,8	36,68	1,455	45,2	65,81
1,100	11,0	12,13	1,280	29,3	37,44	1,460	45,7	66,66
1,105	11,6	12,77	1,285	29,7	38,20	1,465	46,1	67,53
1,110	12,1	13,41	1,290	30,2	38,97	1,470	46,5	68,40
1,115	12,6	14,06	1,295	30,7	39,73	1,475	47,0	60,27
1,120	13,1	14,72	1,300	31,2	40,50	1,480	47,4	70,14
1,125	13,7	15,37	1,305	31,6	41,26	1,485	47,8	71,01
1,130	14,2	16,04	1,310	32,1	42,04	1,490	48,3	71,89
1,135	14,7	16,69	1,315	32,6	42,82	1,495	48,7	72,77
1,140	15,2	17,35	1,320	33,0	43,60	1,500	49,1	73,65
1,145	15,7	18,02	1,325	33,5	44,39	1,505	49,5	74,54
1,150	16,3	18,70	1,330	34,0	45,18	1,510	50,0	75,43
1,155	16,8	19,38	1,335	34,4	45,96	1,515	50,4	76,33
1,160	17,3	20,06	1,340	34,9	46,77	1,520	50,8	77,22
1,165	17,8	20,75	1,345	35,4	47,56	1,525	51,2	78,11
1,170	18,3	21,43	1,350	35,8	48,36	1,530	51,6	79,01
1,175	18,8	22,14	1,355	36,3	49,16	1,535	52,1	97,97

Грамм-эквивалент NaOH равен 40,00. Для приготовления 1 *л* 0,2*N* раствора следует растворить в 1 *л* воды (в мерной колбе) $40{,}00 \cdot 0{,}2 = 8{,}00$ *г* NaOH. 100 *г* имеющегося концентрированного раствора содержат 38,0 *г* NaOH, а в *x* граммах раствора должно содержаться 8,00 *г* NaOH:

$$100 : 38{,}0 = x : 8{,}00,$$

откуда

$$x = \frac{100 \cdot 8{,}00}{38{,}0} = \frac{800{,}0}{38{,}0} = 21{,}05 \text{ г}.$$

Следовательно, для приготовления 1 *л* 0,2*N* раствора NaOH необходимо взять 21,05 *г* концентрированного раствора щелочи. Это количество раствора удобнее отмерить мерным цилиндром, нежели взвешивать на весах. Объем находят делением найденного веса на плотность:

$$21{,}05 : 1{,}410 = 14{,}9 \text{ мл}.$$

Отмеривают 14,9 *мл* (округленно 15,0 *мл*) раствора щелочи в мерную колбу емк. 1 *л* и разбавляют водой до метки.

Концентрированные растворы KOH очистить от примеси K_2CO_3 длительным отстаиванием не удается вследствие хорошей растворимости K_2CO_3.

Растворы щелочей хранят в стеклянных бутылях с резиновой пробкой, снабженной трубкой с натронной известью для защиты от CO_2 воздуха.

Для удаления аммиака раствор щелочи кипятят 30 мин. в колбе. Затем закрывают колбу пробкой с трубкой, соединенной со склянкой Тищенко, содержащей разбавленную 1 : 1 серную кислоту. По охлаждении раствор разбавляют водой до первоначального объема.

При определении азота (нитридного) способом отгонки А. М. Дымов[1] рекомендует готовить 50%-ный раствор NaOH следующим образом: 500 *г* NaOH (ч. д. а.) растворяют частями в 1200 *мл* воды. Прибавляют к раствору 3—4 кусочка гранулированного цинка, перемешивают и кипятят 40—60 мин. (часть воды при этом испарится). Раствор хранят в склянке с резиновой пробкой. Горлышко склянки закрывают перевернутым стаканчиком, содержащим гигроскопическую вату, для предохранения от загрязнения аммонийными солями.

Едкий натр NaOH (гидрат окиси натрия, гидроокись натрия, мол. вес 39,997) — бесцветная кристаллическая масса. Пл. 2,02; т. пл. 327,6° С. Поглощает из воздуха CO_2 и пары воды, при этом расплывается и переходит в Na_2CO_3.

Едкий натр легко растворим в воде, растворим в этаноле и не растворим в эфире. Из концентрированных водных растворов при —8° С выделяются крупные кристаллы $NaOH \cdot {}^1/_2 H_2O$.

[1] А. М. Дымов. Технический анализ руд и металлов. М., Металлургиздат, 1949.

В табл. 2 указана плотность растворов NaOH.

Едкое кали KOH (гидрат окиси калия, гидроокись калия, мол. вес 56,109)— белая просвечивающая едкая кристаллическая масса. Пл. 2,04; т. пл. 360,4° С. Энергично поглощает CO_2 и воду, при этом расплывается и переходит в K_2CO_3. Едкое кали является хорошим обезвоживающим средством. Хорошо растворимо в воде с сильным разогреванием.

В табл. 3 указана плотность растворов KOH.

Гидроокись кальция или бария

Растворы гидроокиси кальция и бария (известковая или баритовая вода) иногда применяют при определении CO_2.

Гидроокись кальция $Ca(OH)_2$ (гашеная известь, мол. вес 74,09) — белый порошок. Пл. 2,078. На воздухе поглощает CO_2, переходя в $CaCO_3$. Имеющийся в продаже препарат (ч.д.а.) содержит 97% $Ca(OH)_2$.

Растворимость гидроокиси кальция в воде довольно низка: в 100 *мл* растворяется при 20° С 0,165 *г*; при повышении температуры она уменьшается и при 100° С составляет 0,077 *г*.

Суспензия $Ca(OH)_2$ в воде называется «известковым молоком».

Насыщенный прозрачный раствор $Ca(OH)_2$ (известковая вода) поглощает CO_2 из воздуха, при этом выделяется белый осадок $CaCO_3$. Этот раствор при нагревании мутнеет вследствие выпадения $Ca(OH)_2$; при охлаждении муть постепенно исчезает.

Насыщенный раствор $Ca(OH)_2$ готовят взбалтыванием последнего с водой; после отстаивания сливают прозрачный раствор с осадка. Концентрация $Ca(OH)_2$ в таком растворе составляет 0,04 *N*.

Известковую воду можно приготовить также из окиси кальция; 1 ч. хорошо прокаленной CaO заливают 4 ч. воды. После распадения кусочков порошок размешивают с водой до получения однородной массы. Дают осадку осесть и возможно полнее сливают прозрачную жидкость. К осадку приливают 50 ч. воды, перемешивают до получения однородной массы, закрывают плотно склянку и дают раствору хорошо отстояться. Прозрачный раствор сливают, а в склянку с осадком снова наливают воду для приготовления новой порции раствора.

Гидроокись бария $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (едкий барий, мол. вес 315,48) — белое кристаллическое вещество. Пл. 2,19.

При 15° С растворяется 5,6 *г* гидроокиси бария в 100 *мл* воды, при 78° С — 94,7 *г*. Кристаллы в эксикаторе над H_2SO_4 (или при 57°С) теряют 7 молекул кристаллизационной воды. Последняя молекула H_2O отщепляется при температуре красного каления (от 180 до 540° С). Безводный $Ba(OH)_2$ — блестящая белая кристаллическая

масса. Пл. 4,495. При прокаливании выше 780° С переходит в окись бария BaO.

Препараты $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ хранят в банке под запарафинированной корковой пробкой, так как на воздухе он, поглощая CO_2, переходит в $BaCO_3$. Имеющийся в продаже препарат (х.ч. или ч.д.а.) содержит 97% $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$.

Баритовая вода — насыщенный раствор $Ba(OH)_2$, на воздухе мутнеет вследствие поглощения CO_2 и выпадения $BaCO_3$.

Для приготовления баритовой воды берут 70 *г* восьмиводной гидроокиси бария на 1 *л* воды, перемешивают, дают отстояться и сливают прозрачный раствор. Хранят баритовую воду в склянке с резиновой пробкой. Концентрация баритовой воды составляет ~0,35 *N*.

Аммиак водный

(гидроокись аммония, нашатырный спирт)

NH_4OH Мол. вес 35,046

Водный аммиак — бесцветная прозрачная жидкость с сильным запахом. Имеющийся в продаже аммиак содержит 25—27% NH_3; пл. 0,901—0,907. Газообразный аммиак при небольших концентрациях в воздухе вызывает раздражение глаз и слизистой оболочки носа, тошноту и головные боли. Очень опасно попадание в глаза водных растворов аммиака.

Хранить водный раствор аммиака следует в склянке с притертой пробкой. При нагревании до кипения весь аммиак улетучивается.

Растворы аммиака готовят исходя из его плотности и процентного содержания NH_3 (табл. 4).

Допустим, требуется приготовить 1 *кг* 10%-ного раствора аммиака. В 1000 *г* 10%-ного раствора должно содержаться 100 *г* NH_3 (все расчеты ведутся на NH_3, а не на NH_4OH). Имеется концентрированный раствор аммиака (пл. 0,91), содержащий 24% NH_3.

В 100 *г* концентрированного раствора аммиака содержится 24 *г* NH_3. Находим, в каком количестве граммов раствора аммиака будет содержаться 100 *г* NH_3:

$$100 : 24 = x : 100,$$

$$x = \frac{100 \cdot 100}{24} = \frac{10\,000}{24} = 416{,}6 \text{ г}.$$

Для того чтобы вычислить соответствующий объем концентрированного раствора аммиака, необходимо его вес разделить на плотность:

$$416{,}6 : 0{,}91 = 458 \text{ мл}.$$

Воды требуется взять 1000 — 417 = 583 *г* (т. е. 583 *мл*). Объем приготовленного раствора будет равен 458 + 583 = 1041 *мл*.

Таблица 4

Плотность водных растворов NH_3 при 20°C

Пл.	NH_3, %	г NH_3 в 1 л	Пл.	NH_3, %	г NH_3 в 1 л	Пл.	NH_3, %	г NH_3 в 1 л
1,000	0,00	0,0	0,958	9,87	94,55	0,916	22,1	202,6
0,998	0,047	0,463	0,956	10,4	99,42	0,914	22,8	207,9
0,996	0,512	5,10	0,954	11,0	104,5	0,912	23,4	213,3
0 994	0,98	9,70	0,952	11,5	109,4	0,910	24,0	218,7
0,992	1,43	14,19	0,950	12,0	114,3	0,908	24,7	224,1
0,990	1,89	18,71	0,948	12,6	119,3	0,906	25,3	229,5
0,988	2,35	23,21	0,946	13,1	124,3	0,904	26,0	235,0
0,986	2,82	27,81	0,944	13,7	129,4	0,902	26,7	240,6
0,984	3,30	32,47	0,942	14,3	134,6	0,900	27,3	246,0
0,982	3,78	37,11	0,940	14,9	139,9	0,898	28,0	251,4
0,980	4,27	41,85	0,938	15,5	145,1	0,896	28,7	256,9
0.978	4,76	46,55	0,936	16,1	150,3	0,894	29,3	262,2
0 976	5,25	51,24	0,934	16,7	155,5	0,892	30,0	267,6
0,974	5,75	56,01	0,932	17,2	160,7	0,890	30,7	273,1
0,972	6,25	61,75	0,930	17,9	166,0	0,888	31,4	278,6
0,970	6,75	65,48	0,928	18,5	171,2	0,886	32,1	284,3
0,968	7,26	70,28	0,926	19,1	176,5	0,884	32,8	290,3
0,966	7,77	75,05	0,924	19,7	181,7	0,882	33,6	296,3
0,964	8,29	79,91	9,922	20,3	186,9	0,880	34,4	302,3
0,962	8,82	84,85	0,920	20,9	192,1			
0,960	9,34	89,66	0,918	21,5	197,4			

Способы очистки аммиака. 1) Водный раствор аммиака очищают перегонкой от карбоната аммония, который образуется при поглощении CO_2 из воздуха. Для этого к аммиаку прибавляют немного гидроокиси кальция $Ca(OH)_2$ или бария $Ba(OH)_2$, чтобы связать CO_2, и производят перегонку в обычном перегонном аппарате, состоящем из перегонной колбы, холодильника и приемника.

500 *мл* концентрированного аммиака наливают в перегонную колбу емк. 1 *л*, добавляют около 10 *г* свежепрокаленной окиси кальция, закрывают холодильник трубкой с натронной известью и оставляют стоять сутки, часто помешивая.

Затем перегонную колбу с концентрированным аммиаком помещают на водяную баню и соединяют с наклонно поставленным холодильником. Колба-приемник содержит 300—400 *мл* воды, свободной от CO_2. При нагревании аммиак перегоняется в приемник и поглощается водой.

Концентрированный раствор аммиака в перегонной колбе начинает кипеть при 55° С. Необходимо следить за равномерностью кипения, соответственно регулируя нагрев бани.

Для получения воды, не содержащей CO_2, кипятят 300—400 *мл* дистиллированной воды и охлаждают ее в токе воздуха, очищенного от CO_2, пропусканием через концентрированный раствор KOH и натронную известь.

2) Чистый раствор аммиака можно получить также насыщением прокипяченной дистиллированной воды, охлаждаемой льдом, газообразным аммиаком из баллона. Баллоны с аммиаком окрашены в желтый цвет и имеют надпись «аммиак».

Дистиллированную воду для насыщения аммиаком предварительно кипятят для удаления CO_2 до уменьшения ее первоначального объема на одну треть. Приемник для защиты перегнанного аммиака от CO_2 воздуха закрывают пробкой с трубкой, наполненной натронной известью. Ток аммиака регулируют так, чтобы вода в приемнике не нагревалась. Аммиак пропускают до увеличения объема раствора наполовину.

Для контроля аммиака не присутствие $(NH_4)_2CO_3$ к разбавленному его раствору приливают концентрированный раствор хлорида бария. Образование белого кристаллического осадка $BaCO_3$ свидетельствует о присутствии $(NH_4)_2CO_3$ · 20 *мл* свежеприготовленного аммиака при нагревании с 20 *мл* известковой воды не должны давать мути.

3) Применяют также следующий способ перегонки. В большой эксикатор помещают концентрированный раствор аммиака и несколько граммов едкого натра и ставят на вкладыш кристаллизатор или стакан с прокипяченной и охлажденной дистиллированной водой. Эксикатор закрывают крышкой. Через 2—3 дня вода в кристаллизаторе или стакане насыщается аммиаком (концентрация $\sim$10%). Заменяя аммиак в эксикаторе на свежий, можно получить и более концентрированный раствор его.

В эксикатор можно помещать два стакана: один с аммиаком, второй с водой. Известны и другие способы очистки аммиака.

РАСТВОРЫ КИСЛОТ

В лабораторной практике приходится работать со многими минеральными и органическими кислотами. Некоторые из них имеются в продаже в виде концентрированных растворов, процентное содержание которых контролируют по плотности.

Технические кислоты содержат много примесей и поэтому в аналитических работах не употребляются.

Обращаться с кислотами следует осторожно, так как они сильно действуют на кожу, разрушают обувь и одежду, портят полы и столы.

Кислоту, попавшую на обувь или одежду, необходимо смыть большим количеством воды, нейтрализовать содой или аммиаком и снова обмыть водой. Разлитую кислоту на столе или на полу нейтрализуют содой Na_2CO_3, окисью кальция CaO, гашеной

известью $Ca(OH)_2$ или карбонатом кальция $CaCO_3$. Небольшие количества разлитой кислоты нейтрализуют аммиаком. После нейтрализации образовавшиеся соли и избыток соды или извести удаляют, а пораженное место тщательно промывают водой. (О помощи при ожоге кислотами см. на стр. 337.)

Дымящие и пахнущие кислоты необходимо хранить под тягой.

Серная кислота

H_2SO_4 Мол. вес 98,076

Серная кислота — бесцветная маслянистая жидкость, без запаха, пл. 1,830—1,835. Содержит 93,56—95,60% H_2SO_4. Т. затв. 10,5° С. Энергично поглощает влагу воздуха, не дымит; обугливает бумагу, дерево и другие органические материалы. При смешивании с водой выделяются большие количества тепла.

Приготовляя растворы серной кислоты, следует всегда прибавлять кислоту к воде небольшими порциями и хорошо размешивать. При разбавлении происходит сильное разогревание. Если приливать воду к кислоте, то от разогревания она может вскипеть и разбрызгаться.

Хранят серную кислоту в склянках с притертой пробкой.

Применение резиновых пробок недопустимо.

При попадании на кожу серная кислота вызывает тяжелые ожоги, которые при большой площади поражения могут привести к смерти.

Очень опасно попадание кислоты в глаза.

В табл. 5 указана плотность водных растворов серной кислоты.

В лабораториях используется серная кислота самых различных концентраций.

Для приготовления 1 *л* разбавленной серной кислоты (1 : 4) к 800 *мл* дистиллированной воды осторожно прибавляют небольшими порциями при постоянном помешивании 200 *мл* концентрированной серной кислоты. Если при этом смесь сильно разогрелась, то ее охлаждают, после чего приливают следующую порцию кислоты.

Допустим, требуется приготовить 1 *кг* 10%-ного раствора серной кислоты из имеющейся концентрированной серной кислоты пл. 1,835. На 1000 *г* такого раствора необходимо 100 *г* H_2SO_4. Поскольку концентрированная серная кислота содержит 95,6% H_2SO_4, то ее потребуется:

$$95{,}6 : 100 = 100 : x,$$

откуда

$$x = \frac{100 \cdot 100}{95{,}6} = \frac{10\,000}{95{,}6} = 104{,}6 \text{ г}.$$

Вычисляем объем, занимаемый 104,6 *г* серной кислоты. Он равен весу, деленному на плотность: 104,6 : 1,835 = 57 *мл*. Объем воды равен 1000 — 104,6 = 895,4 *мл*.

Таблица 5

Плотность водных растворов H_2SO_4 при 20°С

Пл.	H_2SO_4, %	*г* H_2SO_4 в 100 *мл*	Пл.	H_2SO_4, %	*г* H_2SO_4 в 100 *мл*	Пл.	H_2SO_4, %	*г* H_2SO_4 в 100 *мл*
1,000	0,261	0,2609	1,200	27,7	33,26	1,400	50,5	70,70
1,005	0,986	0,9904	1,205	28,3	34,14	1,405	51,0	71,67
1,010	1,731	1,748	1,210	29,0	35,03	1,410	51,5	72,64
1,015	2,49	2,522	1,215	29,6	35,93	1,415	52,0	73,56
1,020	3,24	3,307	1,220	30,2	36,82	1,420	52,5	74,56
1,025	4,00	4,100	1,225	30,8	37,72	1,425	53,0	75,54
1,030	4,75	4,888	1,230	31,4	38,62	1,430	53,5	76,51
1,035	5,49	5,685	1,235	32,0	39,53	1,435	54,0	77,49
1,040	6,24	6,487	1,240	32,6	40,44	1,440	54,5	78,47
1,045	6,96	7,269	1,245	33,2	41,36	1,445	55,0	79,43
1,050	7,70	8,089	1,250	33,8	42,28	1,450	55,5	80,40
1,055	8,42	8,878	1,255	34,4	43,20	1,455	55,9	81,38
1,060	9,13	9,677	1,260	35,0	44,11	1,460	56,4	82,36
1,065	9,84	10,483	1,265	35,6	45,03	1,465	56,9	83,34
1,070	10,51	11,246	1,270	36,2	45,96	1,470	57,4	84,34
1,075	11,26	12,104	1,275	36,8	46,89	1,475	57,8	85,31
1,080	11,96	12,917	1,280	37,4	47,82	1,480	58,3	86,30
1,085	12,66	13,736	1,285	38,0	48,77	1,485	58,8	87,29
1,090	13,36	14,562	1,290	38,5	49,70	1,490	59,2	88,27
1,095	14,04	15,375	1,295	39,1	50,63	1,495	59,7	89,25
1,100	14,73	16,203	1,300	39,7	51,58	1,500	60,2	90,26
1,105	15,41	17,028	1,305	40,3	52,53	1,505	60,6	91,23
1,110	16,08	17,849	1,310	40,8	53,47	1,510	61,1	92,23
1,115	16,76	18,687	1,315	41,4	54,43	1,515	61,5	93,23
1,120	17,43	19,522	1,320	42,0	55,37	1,520	62,0	94,24
1,125	18,09	20,35	1,325	42,5	56,33	1,525	62,5	95,24
1,130	18,76	21,20	1,330	43,1	57,28	1,530	62,9	96,25
1,135	19,42	22,04	1,335	43,6	58,23	1,535	63,4	97,26
1,140	20,08	22,89	1,340	44,2	59,19	1,540	63,8	98,27
1,145	20,73	23,74	1,345	44,7	60,15	1,545	64,3	99,28
1,150	21,4	24,59	1,350	45,3	61,10	1,550	64,7	100,30
1,155	22,0	25,45	1,355	45,8	62,06	1,555	65,2	101,31
1,160	22,7	26,30	1,360	46,3	63,01	1,560	65,6	102,32
1,165	23,3	27,16	1,365	46,7	63,96	1,565	66,0	103,34
1,170	24,0	28,02	1,370	47,4	64,92	1,570	66,5	104,36
1,175	24,6	28,88	1,375	47,9	65,89	1,575	66,9	105,38
1,180	25,2	29,75	1,380	48,5	66,86	1,580	67,4	106,41
1,185	25,8	30,62	1,385	49,0	67,82	1,585	67,8	107,45
1,190	26,5	31,50	1,390	49,5	68,78	1,590	68,2	108,49
1,195	27,1	32,39	1,395	50,0	69,74	1,595	68,7	109,51

Таблица 5 (окончание)

Пл.	H_2SO_4, %	г H_2SO_4 в 100 мл	Пл.	H_2SO_4, %	г H_2SO_4 в 100 мл	Пл.	H_2SO_4, %	г H_2SO_4 в 100 мл
1,600	69,1	110,54	1,710	78,5	134,22	1,820	91,1	165,82
1,605	69,5	111,60	1,715	78,9	135,37	1,821	91,3	166,32
1,610	70,0	112,64	1,720	79,4	136,52	1,822	91,6	166,82
1,615	70,4	113,68	1,725	79,8	137,67	1,823	91,8	167,32
1,620	70,8	114,73	1,730	80,3	138,83	1,824	92,0	167,81
1,625	71,3	115,78	1,735	80,7	140,02	1,825	92,2	168,36
1,630	71,7	116,82	1,740	81,2	141,22	1,826	92,5	168,92
1,635	72,1	117,87	1,745	81,6	142,43	1,827	92,8	169,59
1,640	72,5	118,93	1,750	82,1	143,66	1,828	93,0	170,06
1,645	73,0	120,00	1,755	82,6	144,91	1,829	93,3	170,76
1,650	73,4	121,06	1,760	83,1	146,19	1,830	93,6	171,36
1,655	73,8	122,14	1,765	83,6	147,51	1,831	93,94	172,0
1,660	74,2	123,21	1,770	84,1	148,82	1,832	94,32	172,8
1,665	74,6	124,28	1,775	84,6	150,18	1,833	94,72	173,6
1,670	75,1	125,37	1,780	85,2	151,59	1,834	95,12	174,4
1,675	75,5	126,45	1,785	85,7	153,05	1,835	95,72	175,6
1,680	75,9	127,55	1,790	86,4	154,57	1,8355	96,0	176,2
1,685	76,3	128,63	1,795	87,0	156,15	1,8364	97,0	178,1
1,690	76,8	129,74	1,800	87,7	157,84	1,8361	98,0	179,9
1,695	77,2	130,85	1,805	88,4	159,62	1,8342	99,0	181,6
1,700	77,6	131,97	1,810	89,2	161,51	1,8305	100,0	183,1
1,705	78,1	133,09	1,815	90,1	163,57			

Следовательно, к 895 *мл* дистиллированной воды необходимо прилить 57 *мл* концентрированной серной кислоты и хорошо перемешать.

10%-ную серную кислоту по объему готовят растворением 100 *мл* концентрированной серной кислоты в 900 *мл* воды.

Для приготовления 1 *л* 1*N* серной кислоты необходимо 1 *г-экв* кислоты растворить в воде в мерной колбе емк. 1 *л*. Грамм-эквивалент серной кислоты равен 98,08 : 2 = 49,04 *г*, так как серная кислота является кислотой двухосновной. Концентрированной серной кислоты необходимо взять:

$$95{,}6 : 100 = 49{,}04 : x,$$

откуда

$$x = \frac{100 \cdot 49{,}04}{95{,}6} = 51{,}3\ г,$$

или 51,3 : 1,84 = 28 *мл*.

Чтобы H_2SO_4 обезводить (обезвоженная H_2SO_4 применяется для высушивания газов и других целей), небольшое количество серной кислоты нагревают в жаростойкой стеклянной колбе или стакане до обильного выделения белых паров, после начала выделения которых кислоту нагревают еще несколько минут.

Серная кислота начинает кипеть при 290° С, и затем температура быстро повышается. Оставшаяся кислота с содержанием 98,3% H_2SO_4 кипит при постоянной температуре 338° С.

Окрашенную органическими примесями серную кислоту удается обесцветить нагреванием или прибавлением перекиси водорода.

Небольшая добавка (0,01—0,03%) 30%-ной H_2O_2 и перемешивание придают кислоте светло-желтую окраску. Совершенно черная кислота обесцвечивается добавкой 1% H_2O_2. Обесцвечивание достигается также нагреванием с надсернокислым аммонием.

Соляная (хлористоводородная) кислота

HCl **Мол. вес 36,461**

Соляная кислота — бесцветная прозрачная жидкость с резким запахом, представляет собой водный раствор хлористого водорода. Имеющаяся в продаже соляная кислота имеет пл. 1,174—1,188 и содержит 35—38% HCl. Дымит на воздухе вследствие выделения газообразного хлористого водорода, который с парами воды и дает туман. Хлористый водород образует с водой азеотропную смесь, кипящую при 108,6° С и содержащую 20,24% HCl (6,1 *N*, пл. 1,1 при 760 *мм* рт. ст.).

Хранят соляную кислоту в склянках с притертой пробкой; применение резиновых пробок недопустимо.

В табл. 6 указана плотность водных растворов соляной кислоты.

Соляную кислоту применяют различной концентрации — от 1 : 1 до 1 : 99 (по объему), а также различной процентной, нормальной и молярной концентраций.

Для приготовления 1 *кг* 5%-ного раствора соляной кислоты необходимо 50 *г* HCl. Концентрированная соляная кислота (пл. 1,185) содержит 37,3% HCl, следовательно ее требуется:

$$37{,}3 : 100 = 50 : x,$$

откуда

$$x = \frac{100 \cdot 50}{37{,}3} = \frac{5\,000}{37{,}3} = 134\ г, \text{ или } 134 : 1{,}185 = 113{,}1\ мл.$$

Воды необходимо взять: 1000—134 = 866 *мл*. К 866 *мл* воды приливают 113 *мл* концентрированной соляной кислоты и хорошо перемешивают.

Таблица 6

Плотность растворов соляной кислоты при 20° С

Пл.	HCl, %	г HCl в 100 мл	Пл.	HCl, %	г HCl в 100 мл	Пл.	HCl, %	г HCl в 100 мл
1,000	0,36	0,36	1,070	14,5	15,50	1,140	28,2	32,13
1,005	1,36	1,367	1,075	15,5	16,64	1,145	29,2	33,40
1,010	2,36	2,384	1,080	16,5	17,79	1,150	30,1	34,66
1,015	3,37	3,421	1,085	17,5	18,93	1,155	31,1	35,97
1,020	4,39	4,478	1,090	18,4	20,09	1,160	32,1	37,28
1,025	5,41	5,545	1,095	19,4	21,25	1,165	33,2	38,63
1,030	6,43	6,623	1,100	20,4	22,43	1,170	34,2	39,99
1,035	7,46	7,721	1,005	21,4	23,60	1,175	35,2	41,36
1,040	8,49	8,830	1,110	22,3	24,79	1,180	36,2	42,75
1,045	9,51	9,938	1,115	23,3	25,97	1,185	37,3	44,17
1,050	10,5	11,05	1,120	24,3	27,16	1,190	38,3	45,60
1,055	11,5	12,15	1,125	25,2	28,37	1,195	39,37	47,05
1,060	12,5	13,26	1,130	26,2	29,61	1,198	40,00	47,92
1,065	13,5	14,38	1,135	27,2	30,85			

Для приготовления 1 *л* 2 *N* соляной кислоты следует растворить $36{,}46 \cdot 2 = 72{,}92$ *г* HCl.

$$37{,}3 : 100 = 72{,}92 : x,$$

откуда

$$x = \frac{100 \cdot 72{,}92}{37{,}3} = 195{,}5 \text{ г},$$

т. е. $195{,}5 : 1{,}185 = 165$ *мл* соляной кислоты.

165 *мл* концентрированной соляной кислоты помещают в мерную колбу емк. 1 *л*, доводят водой объем ее до метки и перемешивают.

Часто готовят растворы соляной кислоты определенной концентрации, выраженной в объемных процентах. Соляную кислоту разбавляют водой в определенном отношении, например 1 : 4, 1 : 10 и т. д. Иногда соляная кислота загрязнена свободным хлором. Для удаления хлора через соляную кислоту просасывают воздух при помощи водоструйного насоса. Продуваемый воздух предварительно пропускают через слой ваты или промывалку с водой для удержания пыли.

Небольшие количества раствора соляной кислоты можно получить в лаборатории из ее солей.

В колбу с газоотводной трубкой или колбу Вюрца помещают около 200 *г* чистого хлорида натрия, заливают туда же охлажденную смесь 200 *мл* концентрированной серной кислоты и 80 *мл* воды и нагревают. Газоотводную трубку направляют в цилиндр или колбу с холодной водой для поглощения выделяющегося хлористого водорода, не погружая ее в воду, во избежание засасывания воды в реакционную колбу.

По окончании нагревания еще теплую смесь выливают из перегонной колбы, так как при охлаждении она затвердевает и ее трудно извлечь.

Для получения хлористого водорода вместо NaCl можно применять хлорид аммония, в этом случае реакция идет без подогревания.

Очистка соляной кислоты. Соляную кислоту иногда очищают перегонкой; при этом получают раствор, содержащий 20,24% HCl, пл. 1,10.

При нагревании концентрированной соляной кислоты вначале отгоняется газообразный HCl и немного паров воды. С повышением температуры количество паров воды увеличивается. При 108,6 °С начинает перегоняться постоянно кипящая (азеотропная) смесь. При нагревании более разбавленного раствора соляной кислоты сначала отгоняется вода, пока концентрация кислоты не достигнет 20,24%, и дальше также перегоняется азеотропная смесь.

Перегонку ведут в обычном аппарате с шариковым водяным холодильником. Для улавливания избытка хлористого водорода после колбы-приемника присоединяют при помощи стеклянной трубки колбу с водой. Трубку, во избежание засасывания, в воду не погружают. Удобно перегонять соляную кислоту, разбавленную 1 : 1, так как она не выделяет газообразного хлористого водорода.

Перегонную колбу наполняют кислотой не более чем на 2/3 объема, добавляя около 0,5 *г* хлорида натрия (х. ч.) на 1 *л* кислоты. Отгонку прекращают, когда в перегонной колбе остается примерно четвертая часть взятой кислоты.

Приближенно можно вычислить процентную концентрацию соляной кислоты по ее плотности. Для этого первые две цифры десятичных знаков плотности кислоты умножают на два. Например, кислота с пл. 1,12 содержит $12 \cdot 2 = 24\%$ HCl, кислота с пл. 1,06 содержит $6 \cdot 2 = 12\%$ HCl и т. д.

Азотная кислота

HNO_3 Мол. вес 63,012

Азотная кислота — бесцветная или желтоватая жидкость. Концентрированная кислота содержит 61—68% HNO_3 (пл. 1,372—1,405), менее концентрированная — 54—60% HNO_3 (пл. 1,337—1,367). Концентрированная кислота на свету окрашивается окислами азота в красно-оранжевый цвет.

Азотная кислота образует с водой постоянно кипящую (азеотропную) смесь с т. кип. 121,9° С, содержащую 68,4% HNO_3.

Хранят азотную кислоту в склянках с притертой пробкой в темноте или на рассеянном свету. Резиновые и корковые пробки она разрушает.

При попадании на кожу азотная кислота вызывает разрушение кожного покрова и сильнейшие ожоги. Даже после немедленного смывания водой на коже остаются желтые пятна.

Смешиванием 1 ч. азотной кислоты с 3 ч. концентрированной соляной кислоты получают «царскую водку», которая растворяет золото, платину и другие благородные металлы. Смесь 3 ч. азотной кислоты с 1 ч. концентрированной соляной кислоты называется «обратной царской водкой».

Приготовляя растворы HNO_3 определенной концентрации, пользуются табл. 7.

Пример. Требуется приготовить 1 *л* 6*N* HNO_3.

Грамм-эквивалент азотной кислоты равен 63,01·6 *г-экв* HNO_3 равны 63,01·6 = 378,06 *г*. Имеется азотная кислота (пл. 1,37), содержащая 60,7% HNO_3. Так как в 100 *г* кислоты содержится 60,7 *г* HNO_3, имеем:

$$100 : 60,7 = x : 378,06;$$

откуда

$$x = \frac{100 \cdot 378,06}{60,7} = \frac{37806}{60,7} = 623\ г.$$

Необходимо взять 623 : 1,370 ≈ 455 *мл* азотной кислоты указанной плотности и разбавить водой до 1 *л*. Азотной кислоты пл. 1,42 требуется 385 *мл*.

Азотную кислоту освобождают от окислов азота кипячением в течение нескольких минут в колбе, накрытой часовым стеклом. Затем просасывают воздух при помощи водоструйного насоса до полного обесцвечивания (воздух предварительно пропускают через вату для удаления пыли).

Очищенная от окислов азота кислота вскоре снова окрашивается вследствие разложения, особенно на свету.

Перегоняют азотную кислоту в стеклянном аппарате с водяным холодильником, собирая отдельные фракции в сухую колбу до получения кислоты с пл. 1,405—1,407. Плотность перегоняющейся кислоты затем не изменяется.

Азотную кислоту можно также перегонять из реторты в колбу с длинным горлом, охлаждаемую водой. Перегонную колбу наполняют на 2/3 азотной кислотой и прибавляют 0,5—1 *г* нитрата натрия х. ч. (или калия).

Азотную кислоту очищают от примеси соляной кислоты добавлением нитрата серебра: дают осадку хлорида серебра осесть в течение нескольких дней, после чего сливают прозрачную HNO_3 и перегоняют.

Чтобы приготовить дымящую азотную кислоту пл. 1,48—1,52 в перегонную колбу помещают смесь концентрированной азотной и серной кислот в соотношении 1 : 3 (серную кислоту осторожно приливают к азотной). В приемник наливают концентрированную

Таблица 7

Плотность водных растворов HNO_3 при 20 °C

Пл.	HNO_3, %	*г* HNO_3 в 100 *мл*	Пл.	HNO_3, %	*г* HNO_3 в 100 *мл*	Пл.	HNO_3, %	*г* HNO_3 в 100 *мл*
1,000	0,33	0,33	1,190	31,5	37,45	1,380	62,7	86,53
1,005	1,26	1,26	1,195	32,2	38,49	1,385	63,7	88,25
1,010	2,16	2,19	1,200	32,9	39,54	1,390	64,7	89,99
1,015	3,07	3,12	1,205	33,7	40,58	1,395	65,8	91,85
1,020	3,98	4,06	1,210	34,4	41,64	1,400	67,0	93,76
1,025	4,88	5,01	1,215	35,2	42,72	1,405	68,1	95,68
1,030	5,78	5,96	1,220	35,9	43,84	1,410	69,2	97,61
1,035	6,66	6,89	1,225	36,7	44,96	1,415	70,4	99,60
1,040	7,53	7,83	1,230	37,5	46,10	1,420	71,6	101,72
1,045	8,40	8,78	1,235	38,3	47,24	1,425	72,9	103,83
1,050	9,26	9,72	1,240	39,0	48,39	1,430	74,1	105,95
1,055	10,1	10,68	1,245	39,8	49,55	1,435	75,4	108,13
1,060	11,0	11,63	1,250	40,6	50,73	1,440	76,7	110,46
1,065	11,8	12,58	1,255	41,4	51,91	1,445	78,1	112,81
1,070	12,7	13,54	1,260	42,1	53,10	1,450	79,4	115,17
1,075	13,5	14,49	1,265	42,9	54,29	1,455	80,9	117,68
1,080	14,3	15,46	1,270	43,7	55,49	1,460	82,4	120,29
1,085	15,1	16,42	1,275	44,5	56,71	1,465	83,9	122,93
1,090	16,0	17,39	1,280	45,3	57,95	1,470	85,5	125,69
1,095	16,8	18,35	1,285	46,1	59,19	1,475	87,3	128,75
1,100	17,6	19,34	1,290	46,9	60,44	1,480	89,1	131,82
1,105	18,4	20,32	1,295	47,6	61,68	1,485	91,1	135,33
1,110	19,2	21,30	1,300	48,4	62,95	1,490	93,5	139,30
1,115	20,0	22,30	1,305	49,2	64,22	1,495	95,5	142,71
1,120	20,8	23,29	1,310	50,0	65,50	1,500	96,7	145,10
1,125	21,6	24,29	1,315	50,9	66,87	1,501	97,0	145,76
1,130	22,4	25,29	1,320	51,7	68,26	1,502	97,2	145,99
1,135	23,2	26,29	1,325	52,6	69,64	1,503	97,5	146,54
1,140	23,9	27,29	1,330	53,4	71,04	1,504	97,7	146,94
1,145	24,7	28,29	1,335	54,3	72,45	1,505	98,0	147,49
1,150	25,5	29,30	1,340	55,1	73,87	1,506	98,2	147,89
1,155	26,2	30,31	1,345	56,0	75,37	1,507	98,5	148,44
1,160	27,0	31,32	1,350	57,0	76,88	1,508	98,8	148,99
1,165	27,8	32,34	1,355	57,9	78,41	1,509	99,0	149,39
1,170	28,5	33,36	1,360	58,8	79,94	1,510	99,3	149,94
1,175	29,3	34,37	1,365	59,7	81,48	1,511	99,5	150,34
1,180	30,0	35,40	1,370	60,7	83,12	1,512	99,8	150,89
1,185	30,7	36,43	1,375	61,7	84,82	1,513	100,0	151,30

азотную кислоту, в которой и растворяются отгоняемые окислы азота.

Дымящую азотную кислоту хранят в склянке с притертой пробкой в прохладном темном месте.

Фосфорные кислоты

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 (мол. вес 97,994) — бесцветное кристаллическое вещество. Гигроскопична. Пл. 1,88; т. пл. 41,75° С.

Хранят ортофосфорную кислоту в банках с притертой пробкой. Кристаллическая кислота при хранении во влажном помещении поглощает воду и расплывается, образуя бесцветную сиропообразную жидкость. Ортофосфорная кислота не ядовита. Хорошо растворяется в воде и этаноле. Жидкая фосфорная кислота содержит ~85% H_3PO_4 и имеет пл. 1,70.

Ортофосфорная кислота при нагревании выше 150 °С начинает отщеплять воду и переходить сначала в пирофосфорную ($H_4P_2O_7$), затем в метафосфорную (HPO_3) кислоты.

Кристаллическую фосфорную кислоту перед употреблением переводят в 85%-ный раствор. Для этого к 15 в. ч. воды прибавляют 85 в. ч. кристаллической фосфорной кислоты и слегка подогревают, перемешивая стеклянной палочкой. Для извлечения кристаллической кислоты из банки ее помещают в водяную ванну, которую слегка подогревают до растворения кристаллов. После охлаждения раствора до 20° С измеряют его плотность и находят процентную концентрацию. Можно также к 85 ч. фосфорной кислоты добавить 15 ч. воды, хорошо перемешать стеклянной палочкой и слегка подогреть на водяной ванне. При этом кислота быстро переходит в раствор.

Ортофосфорную кислоту, обычно называемую фосфорной кислотой, можно приготовить из метафосфорной.

В табл. 8 указана плотность водных растворов H_3PO_4 при 20 °С.

Метафосфорная кислота $(HPO_3)_n$ [мол. вес $(79,98)_n$] — твердая стекловидная масса в виде палочек или пластинок. Со временем покрывается белой корочкой. Во влажном воздухе расплывается.

Метафосфорная кислота хорошо растворима в воде и, присоединяя воду, постепенно переходит в ортофосфорную кислоту. Нагревание до кипения и небольшие количества сильной минеральной кислоты (HNO_3) ускоряют этот переход. При температуре красного каления метафосфорная кислота улетучивается. Имеющаяся в продаже ледяная метафосфорная кислота содержит ~60% HPO_3.

На 100 *г* метафосфорной кислоты берут 50 *мл* воды, кипятят до полного ее растворения и получают приблизительно 85%-ный раствор ортофосфорной кислоты. На следующий день измеряют плотность раствора и по таблице находят концентрацию.

Таблица 8

Плотность водных расторов H_3PO_4 при 20°С

Пл.	H_3PO_4, %	*г* H_3PO_4 в 100 *мл*	Пл.	H_3PO_4, %	*г* H_3PO_4 в 100 *мл*	Пл.	H_3PO_4, %	*г* H_3PO_4 в 100 *мл*
1,000	0,296	0,296	1,195	32,05	38,30	1,390	56,42	78,42
1,005	1,222	1,228	1,200	32,75	39,30	1,395	56,98	79,48
1,010	2,148	2,169	1,205	33,44	40,30	1,400	57,54	80,56
1,015	3,074	3,120	1,210	34,13	41,30	1,405	58,09	81,62
1,020	4,000	4,080	1,215	34,82	42,31	1,410	58,64	82,68
1,025	4,926	5,049	1,220	35,50	43,31	1,415	59,19	83,75
1,030	5,836	6,011	1,225	36,17	44,31	1,420	59,74	84,83
1,035	6,745	6,981	1,230	36,84	45,31	1,425	60,29	85,91
1,040	7,643	7,949	1,235	37,51	46,32	1,430	60,84	87,00
1,045	8,536	8,920	1,240	38,17	47,33	1,435	61,38	88,08
1,050	9,429	9,90	1,245	38,83	48,34	1,440	61,92	89,16
1,055	10,32	10,89	1,250	39,49	49,36	1,445	62,45	90,34
1,060	11,19	11,86	1,255	40,14	50,38	1,450	62,98	91,32
1,065	12,06	12,84	1,260	40,79	51,30	1,455	63,51	92,31
1,070	12,92	13,82	1,265	41,44	52,42	1,460	64,03	83,48
1,075	13,76	14,79	1,270	42,09	53,45	1,465	64,55	94,57
1,080	14,60	15,77	1,275	42,73	54,48	1,470	65,07	95,65
1,085	15,43	16,74	1,280	43,37	55,51	1,475	65,58	96,73
1,090	16,26	17,72	1,285	44,00	56,54	1,480	66,09	97,81
1,095	17,07	18,69	1,290	44,63	57,57	1,485	66,60	98,90
1,100	17,87	19,66	1,295	45,26	58,61	1,490	67,10	99,98
1,105	18,68	20,64	1,300	45,88	59,64	1,495	67,60	101,06
1,110	19,46	21,60	1,305	46,49	60,67	1,500	68,10	102,15
1,115	20,25	22,58	1,310	47,10	61,70	1,505	68,60	103,24
1,120	21,03	23,55	1,315	47,70	62,74	1,510	69,09	104,33
1,125	21,80	24,53	1,320	48,30	63,76	1,515	69,58	105,41
1,130	22,56	25,49	1,325	48,89	64,78	1,520	70,07	106,51
1,135	23,32	26,47	1,330	49,48	65,81	1,525	70,56	107,60
1,140	24,07	27,44	1,335	50,07	66,84	1,530	71,04	108,69
1,145	24,82	28,41	1,340	50,66	67,88	1,535	71,52	109,78
1,150	25,57	29,41	1,345	51,25	68,93	1,540	72,00	110,88
1,155	26,31	30,39	1,350	51,84	69,98	1,545	72,48	111,98
1,160	27,05	31,38	1,355	52,42	71,03	1,550	72,95	113,07
1,165	27,78	32,36	1,360	53,00	72,08	1,555	73,42	114,17
1,170	28,51	33,36	1,365	53,57	73,12	1,560	73,89	115,27
1,175	29,23	34,35	1,370	54,14	74,17	1,565	74,36	116,37
1,180	29,94	35,33	1,375	54,71	75,22	1,570	74,83	117,48
1,185	30,65	36,40	1,380	55,28	76,29	1,575	75,30	118,60
1,190	31,35	37,31	1,385	55,85	77,37	1,580	75,76	119,70

Таблица 8 (окончание)

Пл.	H_3PO_4, %	г H_3PO_4 в 100 мл	Пл.	H_3PO_4 %	г H_3PO_4 в 100 мл	Пл.	H_3PO_4, %	г H_3PO_4 в 100 мл
1,585	76,22	120,81	1,685	85,11	143,41	1,785	93,37	166,67
1,590	76,68	121,92	1,690	85,54	144,56	1,790	93,77	167,85
1,595	77,14	123,04	1,695	85,96	145,70	1,795	94,17	169,04
1,600	77,60	124,16	1,700	86,38	146,85	1,800	94,57	170,23
1,605	78,05	125,27	1,705	86,80	147,91	1,805	94,97	171,42
1,610	78,50	126,38	1,710	87,22	149,14	1,810	95,37	172,62
1,615	78,95	127,50	1,715	87,64	150,30	1,815	95,76	173,80
1,620	79,40	128,63	1,720	88,06	151,46	1,820	96,15	174,99
1,625	79,85	129,75	1,725	88,48	152,63	1,825	96,54	176,19
1,630	80,30	130,89	1,730	88,90	153,80	1,830	96,93	177,38
1,635	80,75	132,03	1,735	89,31	154,95	1,835	97,32	178,58
1,640	81,20	133,17	1,740	89,72	156,11	1,840	97,71	179,79
1,645	81,64	134,30	1,745	90,13	157,27	1,845	98,10	180,99
1,650	82,08	135,43	1,750	90,54	158,45	1,850	98,48	182,19
1,655	82,52	136,57	1,755	90,95	159,62	1,855	98,86	183,39
1,660	82,96	137,71	1,760	91,36	160,79	1,860	99,24	184,59
1,665	83,39	138,84	1,765	91,77	161,87	1,865	99,62	185,79
1,670	83,82	139,88	1,770	92,17	163,13	1,870	100,0	187,00
1,675	84,25	141,12	1,775	92,57	164,31			
1,680	84,68	142,26	1,780	92,97	165,48			

Пирофосфорная кислота $H_4P_2O_7$ (мол. вес 177,98) — мягкая, бесцветная стекловидная масса. Хорошо растворима в воде, постепенно при этом переходя в ортофосфорную кислоту. При кипячении с азотной кислотой она очень быстро переходит в ортофосфорную кислоту. Пирофосфорная кислота применяется для получения ортофосфорной кислоты. Продажная пирофосфорная кислота содержит ~50% $H_4P_2O_7$ и ~50% H_3PO_4.

Все соли пирофосфорной кислоты ядовиты.

Для получения пирофосфорной кислоты нагревают в платиновой чашке концентрированную фосфорную кислоту при 250 °С в течение 6—7 час. на электрической плитке или над открытой тигельной печью. Сначала происходит кипение с разбрызгиванием. Затем кипение прекращается. При дальнейшем нагревании остаток начинает дымить. Для установления окончания реакции образования пирофосфорной кислоты, две-три капли вещества растворяют в воде и раствор нейтрализуют NH_4OH. При добавлении раствора $AgNO_3$ должен выпасть чисто белый осадок $Ag_4P_2O_7$. Желтый цвет осадка указывает на примесь Ag_3PO_4. Препарат содержит 52—55% $H_4P_2O_7$.

Чашку снимают с плитки, охлаждают в эксикаторе до 50—60 °С и еще теплую жидкость переливают в склянку.

Плавиковая (фтористоводородная) кислота

H_2F_2 Мол. вес 40,012

Плавиковая кислота — бесцветная жидкость; она представляет собой раствор газообразного фтористого водорода в воде. Кислота ч. д. а. имеет пл. 1,128 и содержит 40% H_2F_2; кислота ч. (пл. 1,116) содержит 35% H_2F_2. Т. затв. ниже —30 °С. Разрушает стекло.

Плавиковая кислота ядовита и, попадая на кожу, вызывает сильные ожоги и язвы. Работать с плавиковой кислотой необходимо под хорошей тягой и в платиновой посуде, желательно в резиновых перчатках.

(О помощи при ожоге см. на стр. 337.)

Хранят плавиковую кислоту в парафиновых, хлорвиниловых, каучуковых и платиновых сосудах, а также в посуде из органического стекла.

Плавиковую кислоту можно наливать в стаканы, предварительно покрытые слоем парафина.

Плавиковая кислота образует с водой азеотропную смесь, кипящую при 120° С, содержащую 35,7% H_2F_2 и имеющую пл. 1,117

В табл. 9 указана плотность водных растворов H_2F_2 при 20 °С

Таблица 9

Плотность водных растворов H_2F_2 при 20 °С

Пл.	H_2F_2, %	Пл.	H_2F_2, %	Пл.	H_2F_2, %
1,005	2	1,070	20	1,123	38
1,012	4	1,077	22	1,128	40
1,021	6	1,084	24	1,134	42
1,028	8	1,090	26	1,139	44
1,036	10	1,096	28	1,144	46
1,043	12	1,102	30	1,150	48
1,050	14	1,107	32	1,155	50
1,057	16	1,114	34		
1,064	18	1,118	36		

Плавиковую кислоту, применяемую при определении двухвалентного железа титрованием перманганатом или бихроматом, очищают от примесей органических веществ. Для этого к плавиковой кислоте в платиновой чашке добавляют растертый в порошок перманганат калия до получения интенсивного фиолетового окрашивания, сохраняющегося длительное время. Затем кислоту перегоняют.

Плавиковую кислоту перегоняют только в платиновом или палладиевом перегонном аппарате, собирая перегнанную кислоту в парафинированную или из органического стекла посуду. Перегонную колбу нагревают на песчаной бане.

Хлорная кислота

$HClO_4$ **Мол. вес 100,457**

Безводная хлорная кислота — бесцветная подвижная, сильно дымящая, очень гигроскопичная жидкость.

Кислота с пл. 1,77 нестойка при хранении и может взрываться. При нагревании выше 90 °С разлагается со взрывом. Взрывается при соприкосновении с органическими веществами — деревом, углем, бумагой, эфиром и др.

Работа с водными растворами хлорной кислоты совершенно безопасна.

Хлорная кислота самая сильная из всех известных кислот.

Имеющаяся в продаже хлорная кислота — бесцветная маслянистая жидкость, содержит от 30,0 до 31,6% $HClO_4$, имеет пл. 1,206—1,220.

Нагревание 30—31%-ной хлорной кислоты совершенно безопасно.

Перегонкой под вакуумом разбавленной кислоты можно получить концентрированную. Сначала отгоняется вода. При 203 °С перегоняется кислота (азеотропная смесь), содержащая 72% $HClO_4$. При этом можно не опасаться взрыва при кипении кислоты. Но он может произойти, если кипящая кислота или ее пары войдут в соприкосновение с органическими или легко окисляющимися неорганическими веществами.

При выпаривании хлорной кислоты в присутствии окисляющихся веществ необходимо добавлять азотную кислоту.

Хлорная кислота в горячем состоянии обладает сильными окислительными, а также водоотнимающими свойствами. При выпаривании трехвалентный хром окисляется до хромовой кислоты, вольфрам — до вольфрамовой кислоты. Кремневая кислота, пятиокись ниобия и тантала практически полностью выделяются из раствора. Хлорная кислота не мешает титрованию раствором перманганата. Ее широко применяют при анализах металлического хрома и хромовых сплавов для удаления хрома в виде хлористого хромила CrO_2Cl_2, а также при анализе ферровольфрама и феррониобия.

При работе с хлорной кислотой не следует пользоваться резиновыми «напалечниками» или перчатками. Хлорную кислоту выпаривают в вытяжных шкафах с сильной тягой. Сосуд (стакан или колбу) необходимо брать металлическими щипцами. При массовых анализах, связанных с применением хлорной кислоты, следует

Таблица 10

Плотность водных растворов $HClO_4$ при 20° С

Пл.	$HClO_4$, %	г $HClO_4$ в 100 мл	Пл.	$HClO_4$, %	г $HClO_4$ в 100 мл	Пл.	$HClO_4$, %	г $HClO_4$ в 100 мл
1,005	1,00	1,00	1,200	29,26	35,11	1,395	48,80	68,08
1,010	1,90	1,92	1,205	29,86	35,98	1,400	49,23	68,92
1,015	2,77	2,81	1,210	30,45	36,84	1,405	49,68	69,80
1,020	3,61	3,68	1,215	31,04	37,71	1,410	50,10	70,64
1,025	4,43	4,54	1,220	31,61	38,56	1,415	50,51	71,47
1,030	5,25	5,41	1,225	32,18	39,42	1,420	50,90	72,28
1,035	6,07	6,28	1,230	32,74	40,27	1,425	51,31	73,12
1,040	6,88	7,16	1,235	33,29	41,11	1,430	51,71	73,88
1,045	7,68	8,03	1,240	33,85	41,97	1,435	52,11	74,77
1,050	8,48	8,90	1,245	34,40	42,82	1,440	52,51	75,61
1,055	9,28	9,79	1,250	34,95	43,69	1,445	52,89	76,43
1,060	10,06	10,76	1,255	35,49	44,44	1,450	53,27	77,24
1,065	10,83	11,53	1,260	36,03	45,40	1,455	53,65	78,06
1,070	11,58	12,39	1,265	36,56	46,25	1,460	54,03	78,88
1,075	12,33	13,25	1,270	37,08	47,09	1,465	54,41	79,71
1,080	13,08	14,12	1,275	37,60	47,94	1,470	54,79	80,48
1,085	13,83	15,01	1,280	38,10	48,77	1,475	55,17	81,38
1,090	14,56	15,87	1,285	38,60	49,60	1,480	55,55	82,21
1,095	15,28	16,73	2,290	39,10	50,44	1,485	55,93	83,05
1,100	16,00	17,60	1,295	39,60	51,28	1,490	56,31	83,90
1,105	16,72	18,48	1,300	40,10	52,13	1,495	56,69	84,75
1,110	17,45	19,37	1,305	40,59	52,97	1,500	57,06	85,59
1,115	18,16	20,25	1,310	41,08	53,82	1,505	57,44	86,45
1,120	18,88	21,15	1,315	41,56	54,65	1,510	57,81	87,29
1,125	19,57	22,02	1,320	42,02	55,47	1,515	58,17	88,12
1,130	20,26	22,89	1,225	42,49	56,30	1,520	58,54	88,98
1,135	20,95	23,79	1,330	42,97	57,15	1,525	58,91	89,83
1,140	21,64	24,67	1,335	43,43	57,98	1,530	59,28	90,70
1,145	22,32	25,56	1,340	43,89	58,82	1,535	59,66	91,58
1,150	22,99	26,43	1,345	44,35	59,65	1,540	60,04	92,46
1,155	23,65	27,20	1,350	44,81	60,49	1,545	60,41	93,33
1,160	24,30	28,19	1,355	45,26	61,33	1,550	60,78	94,21
1,165	24,94	29,06	1,360	45,71	62,17	1,555	61,15	95,09
1,170	25,57	29,92	1,365	46,16	63,00	1,560	61,52	95,97
1,175	26,20	30,79	1,370	46,61	63,85	1,565	61,89	96,86
1,180	26,82	31,65	1,375	47,05	64,64	1,570	62,26	97,75
1,185	27,44	32,52	1,380	47,49	65,14	1,575	62,63	98,64
1,190	28,05	33,38	1,385	47,93	66,38	1,580	63,00	99,54
1,195	28,66	34,25	1,390	48,37	67,23	1,585	63,37	100,44

Пл.	$HClO_4$, %	г $HClO_4$ в 100 мл	Пл.	$HClO_4$, %	г $HClO_4$ в 100 мл	Пл.	$HClO_4$, %	г $HClO_4$ в 100 мл
1,590	63,74	101,35	1,620	66,01	106,93	1,650	68,26	112,62
1,595	64,12	102,28	1,625	66,39	107,85	1,655	68,64	113,60
1,600	64,50	103,20	1,630	66,76	108,81	1,660	69,02	114,57
1,605	64,88	104,15	1,635	67,13	109,75	1,665	69,40	115,55
1,610	65,26	105,04	1,640	67,51	110,71	1,670	69,77	116,51
1,615	65,63	105,99	1,645	67,89	111,67	1,675	70,15	117,50

часто промывать водой внутренние стенки и каналы вытяжного шкафа.

Горячая концентрированная хлорная кислота при попадании на кожу вызывает трудно поддающиеся лечению и медленно заживающие раны.

Хлорная кислота хранится в склянках с притертой пробкой. Необходимо избегать контакта хлорной кислоты с органическими и горючими веществами.

Растворы хлорной кислоты готовят, измерив ее плотность и установив процентную концентрацию по табл. 10.

Бромистоводородная кислота

HBr **Мол. вес 80,917**

Бромистоводородная кислота представляет собой раствор газообразного HBr в воде. Это бесцветная или слегка желтоватая жидкость с резким запахом; одна из самых сильных минеральных кислот. Образует азеотропную смесь, содержащую 47,63% HBr и кипящую при 124,3° С. Обладает восстановительными свойствами, медленно окисляется на воздухе, выделяя свободный бром, вследствие чего приобретает желтоватую окраску. Хранят ее в склянках темного стекла с притертой пробкой в темном месте.

При попадании на кожу вызывает зуд и воспаление.

Имеющаяся в продаже бромистоводородная кислота ч. д. а. или ч. содержит ~40% HBr.

Плотность водных растворов HBr указана в табл. 11.

Борная кислота

H_3BO_3 **Мол. вес 61,832**

Ортоборная кислота — бесцветные чешуйчатые кристаллы, жирные на ощупь, или кристаллический порошок. Пл. 1,44.

Растворимость борной кислоты в 100 *мл* воды при 0 °С — 1,95 *г*, при 100 °С — 39,1 *г*. В минеральных кислотах растворяется хуже,

Таблица 11

Плотность водных растворов HBr при 20 °С

Пл.	HBr, %	Пл.	HBr, %	Пл.	HBr, %
1,0053	1	1,1219	16	1,3150	35
1,0124	2	1,1396	18	1,3772	40
1,0269	4	1,1579	20	1,4446	45
1,0417	6	1,1767	22	1,5173	50
1,0568	8	1,1961	24	1,5953	55
1,0723	10	1,2161	26	1,6787	60
1,0883	12	1,2367	28	1,7675	65
1,1048	14	1,2580	30		

чем в воде, а в растворах солей лучше. Растворима в этаноле, глицерине и эфире.

При температуре выше 55 °С теряет воду и переходит в метаборную кислоту HBO_2. При 140—160° С переходит в пиро- и тетраборную кислоты; при температуре красного каления (выше 443° С) превращается в борный ангидрид B_2O_3 — стекловидную массу.

Борная кислота применяется для приготовления буферных растворов.

Сернистая кислота

H_2SO_3 **Мол. вес 82,076**

Сернистая кислота известна только в водных растворах и весьма неустойчива при хранении. Раствор сернистой кислоты сохраняется недолго и только на холоду. Готовят ее непосредственно перед употреблением. Растворы сернистой кислоты имеют резкий запах. При нагревании они выделяют SO_2.

Для получения SO_2 собирают прибор (рис. 5). В колбу помещают 2—3 ложечки сульфита натрия. В капельную воронку наливают серную кислоту. Газоотводную трубку опускают в цилиндр (или колбу) с 50—100 *мл* холодной воды. По каплям пускают серную кислоту в колбу. Под конец колбу можно слегка подогреть. Сернистый газ пропускают через воду до полного насыщения.

Полученный раствор сернистой кислоты применяют концентрированным или после разбавления равным объемом холодной воды. Насыщенный раствор содержит ~6% SO_2 (при 20° С). Плотность растворов SO_2 см. в табл. 12.

Смеси кислот

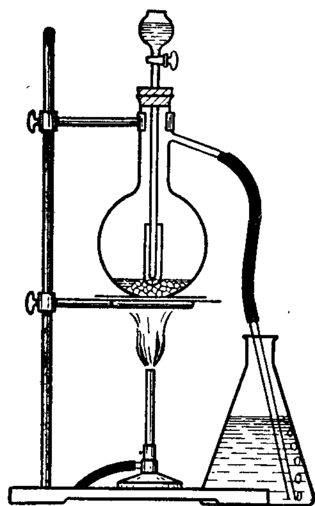


Рис. 5. Прибор для получения сернистой кислоты

В аналитической практике часто применяют смеси кислот для растворения анализируемого материала.

«Царская водка». Смешивают 1 ч. концентрированной азотной кислоты с 3 ч. концентрированной соляной кислоты.

«Обратная царская водка». Смешивают 3 ч. концентрированной азотной кислоты с 1 ч. концентрированной соляной кислоты.

Смесь серной и азотной кислот. Применяют при фотометрическом определении молибдена в чугуне и стали. Смешивают 350 *мл* концентрированной азотной кислоты с 750 *мл* воды, после чего осторожно добавляют 225 *мл* концентрированной серной кислоты.

Таблица 12

Плотность водных растворов сернистой кислоты

Пл.	SO_2, %	Пл.	SO_2, %	Пл.	SO_2, %	Пл.	SO_2, %
1,0028	0,5	1,0168	3,0	1,0302	5,5	1,0426	8,0
1,0056	1,0	1,0194	3,5	1,0328	6,0	1,0450	8,5
1,0085	1,5	1,0221	4,0	1,0353	6,5	1,0474	9,0
1,0113	2,0	1,0248	4,5	1,0377	7,0	1,0497	0,5
1,0141	2,5	1,0275	5,0	1,0401	7,5	1,0520	10,0

Смесь серной и соляной кислот. Применяют в различных соотношениях. Концентрированную серную кислоту осторожно вливают при помешивании в воду, после охлаждения добавляют концентрированную соляную кислоту.

Смесь азотной, соляной и серной кислот. 150 *мл* концентрированной серной кислоты приливают к 450 *мл* воды, охлаждают, затем добавляют 100 *мл* концентрированной азотной кислоты и 300 *мл* концентрированной соляной кислоты.

Применяют для растворения чугунов и сталей при определении свинца молибдатным весовым методом.

Смесь серной, фосфорной и азотной кислот. Применяют при определении Mn персульфатно-серебряным методом. К 500 *мл* воды приливают осторожно 125 *мл* концентрированной серной кислоты, после охлаждения добавляют 100 *мл* фосфорной кислоты (пл. 1,70) и 275 *мл* концентрированной азотной кислоты.

Смесь Кнопа. Применяют при титровании Fe^{2+} раствором бихромата. 150 *мл* концентрированной серной кислоты вливают в 500 *мл* воды, после охлаждения добавляют 150 *мл* фосфорной кислоты (пл. 1,70) и доводят объем водой до 1 *л*.

Уксусная кислота

CH_3COOH Мол. вес 60,052

Уксусная кислота — бесцветная жидкость с резким запахом. Безводная уксусная кислота, называемая ледяной уксусной кислотой, образует бесцветные блестящие пластинки; т. пл. 16,6° С. При затвердевании уксусная кислота увеличивается в объеме, что иногда приводит к разрыву посуды. Безводная уксусная кислота хорошо горит. С воздухом образует взрывоопасные смеси. Концентрированная уксусная кислота, а особенно ледяная, сильно действует на кожу.

Уксусная кислота (х. ч.) пл. 1,0503 содержит 99,8% CH_3COOH, кислота ч.д.а. содержит 98,0% CH_3COOH и имеет пл. 1,0549. При смешивании ледяной уксусной кислоты с водой происходит максимальное уменьшение объема при соотношении 1 *М* кислоты к 1 *М* воды, плотность такой кислоты 1,070, что соответствует 78%-ному раствору CH_3COOH.

Плотность уксусной кислоты повышается с увеличением концентрации до 78%, а дальше, начиная с 81%, понижается. Поэтому значениям плотности уксусной кислоты выше 1,0498 отвечают две различные концентрации уксусной кислоты. При контроле концентрации уксусной кислоты по ареометру необходимо знать — выше или ниже концентрация кислоты 78%. Для этого сначала измеряют ареометром плотность уксусной кислоты, а затем добавляют немного воды: если удельный вес повышается — кислота содержит более 78% CH_3COOH, если уменьшается — менее 78% CH_3COOH, на основании чего по таблице находят концентрацию уксусной кислоты (табл. 13).

Уксусная кислота кипит при 118,2° С и легко перегоняется в обычном аппарате для перегонки. В перегонную колбу помещают немного безводного ацетата натрия и наливают уксусной кислоты не более ²/₃ объема колбы. Для равномерного кипения опускают в колбу кусочки стекла. Нагревают на песчаной бане. Приемная колба может быть открытой. Следует остерегаться ожогов горячей кислотой.

Таблица 13

Плотность водных растворов CH_3COOH при 20° С

Пл.	CH_3COOH, %	г CH_3COOH в 100 мл	Пл.	CH_3COOH, %	г CH_3COOH в 100 мл	Пл.	CH_3COOH, %	г CH_3COOH в 100 мл
0,9996	1	0,9996	1,0438	35	36,56	1,0682	69	73,74
1,0012	2	2,002	1,0449	36	37,62	1,0685	70	74,80
1,0025	3	3,008	1,0459	37	38,70	1,0687	71	75,88
1,0040	4	4,016	1,0469	38	39,78	1,0690	72	76,97
1,0055	5	5,028	1,0479	39	40,87	1,0693	73	78,06
1,0069	6	6,041	1,0488	40	41,95	1,0694	74	79,14
1,0083	7	7,058	1,0498	41	43,04	1,0696	75	80,22
1,0097	8	8,078	1,0507	42	44,13	1,0698	76	81,30
1,0111	9	9,100	1,0516	43	45,22	1,0699	77	82,38
1,0125	10	10,13	1,0525	44	46,31	1,0700	78	83,46
1,0139	11	11,15	1,0534	45	47,40	1,0700	79	84,53
1,0154	12	12,18	1,0542	46	48,49	1,0700	80	85,60
1,0168	13	13,22	1,0551	47	49,59	1,0699	81	86,66
1,0182	14	14,25	1,0559	48	50,68	1,0698	82	87,72
1,0195	15	15,29	1,0567	49	51,78	1,0696	83	88,78
1,0209	16	16,33	1,0575	50	52,88	1,0693	84	89,82
1,0223	17	17,38	1,0582	51	53,97	1,0689	85	90,86
1,0236	18	18,42	1,0590	52	55,07	1,0685	86	91,89
1,0250	19	19,48	1,0597	53	56,16	1,0680	87	92,92
1,0263	20	20,53	1,0604	54	57,26	1,0676	88	93,94
1,0276	21	21,58	1,0611	55	58,36	1,0668	89	94,95
1,0288	22	22,63	1,0618	56	59,46	1,0661	90	95,95
1,0301	23	23,69	1,0624	57	60,56	1,0652	91	96,93
1,0313	24	24,75	0,0631	58	61,66	1,0643	92	97,92
1,0326	25	25,82	1,0637	59	62,76	1,0632	93	98,82
1,0338	26	26,88	1,0642	60	63,85	1,0619	94	99,82
1,0349	27	27,94	1,0648	61	64,95	1,0605	95	100,7
1,0361	28	29,01	1,0653	62	66,05	1,0588	96	101,6
1,0372	29	30,08	1,0658	63	67,15	1,0570	97	102,5
1,0384	30	31,15	1,0662	64	68,24	1,0549	98	103,4
1,0395	31	32,22	1,0666	65	69,33	1,0524	99	104,2
1,0406	32	33,30	1,0671	66	70,43	1,0498	100	105,0
1,0417	33	34,38	1,0675	67	71,52			
1,0428	34	35,46	1,0678	68	72,61			

Уксусную кислоту можно получить в лаборатории из ацетата натрия. В перегонный аппарат помещают 100 *г* безводного ацетата натрия, 800 *г* концентрированной серной кислоты и нагревают для отгона CH_3COOH. К содержимому приемной колбы прибавляют 1 *г* бихромата калия (или перманганата калия) и 5 *г* безводного ацетата натрия, взбалтывают, дают отстояться, жидкость сливают и снова перегоняют.

Для получения безводного ацетата натрия кристаллогидрат $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ помещают в фарфоровую чашку и нагревают на горелке. При этом кристаллогидрат вспучивается и расплавляется. Через некоторое время соль затвердевает в кристаллическую массу безводного ацетата натрия.

Для получения ледяной уксусной кислоты концентрированную кислоту охлаждают до 0° С; при этом образуются кристаллы, которые выдерживают несколько часов при 4° С, а затем отделяют от жидкости, сливая ее. Путем слабого нагревания кристаллы расплавляют и затем охлаждением до 0° С их снова выкристаллизовывают, а оставшуюся жидкость сливают.

Щавелевая кислота



$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ **Мол. вес 126,064**

Щавелевая кислота — бесцветные кристаллы или белый кристаллический порошок. На воздухе теряет часть кристаллизационной воды. При продолжительном выдерживании над концентрированной серной кислотой полностью теряет воду. Ядовита.

Растворимость щавелевой кислоты в 100 *мл* воды: 9,5 *г* при 15° С, 120 *г* при 90° С. Хорошо растворяется в этаноле, хуже в эфире.

10%-ный раствор. 100 *г* кристаллической (71,4 *г* безводной) щавелевой кислоты растворяют в 900 *мл* воды при слабом нагревании. 10%-ный раствор щавелевой кислоты является насыщенным при комнатной температуре.

Растворы щавелевой кислоты разлагаются на свету и воздухе. Поэтому длительного хранения растворов следует избегать.

Муравьиная кислота



$HCOOH$ **Мол. вес 46,03**

Муравьиная кислота — бесцветная жидкость с едким запахом. С водой образует азеотропную смесь, кипящую при 107,1° С; она содержит 77,5% $HCOOH$.

Пары муравьиной кислоты сильно раздражают слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. Концентрированные растворы при попадании на кожу вызывают очень болезненные, долго не заживающие ожоги.

Имеющаяся в продаже безводная муравьиная кислота содержит 99,7% HCOOH. Пл. 1,217—1,223. Т. затв. 7,5°С. Выпускается также 85%-ный раствор муравьиной кислоты ч.д.а.

РАСТВОРЫ РЕАКТИВОВ

Неорганические реактивы

Алюминий хлористый

(хлорид алюминия)

$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ Мол. вес 241,43
$AlCl_3$ Мол. вес 133,34

Хлорид алюминия $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ — белое кристаллическое вещество. Очень гигроскопичен. При нагревании разлагается, теряя одновременно H_2O и HCl. Безводный $AlCl_3$ — белая масса, хорошо растворяется в воде, образуя $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. На воздухе притягивает влагу, расплывается и дымит вследствие гидролитического разложения и выделения HCl. Растворяется в этаноле и диэтиловом эфире, выделяя большое количество тепла.

Имеющийся в продаже препарат содержит ~90% $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

20%-ный раствор. Применяют при определении фтористого кальция в полевом шпате. Готовят растворением 200 *г* безводного хлорида алюминия или 360 *г* кристаллогидрата в 700—800 *мл* воды и разбавлением до объема ~1 *л*.

В полученном растворе хлорида алюминия определяют содержание хлора и алюминия, так как хлорид алюминия содержит хлор и алюминий в количествах, не отвечающих его формуле. Алюминий определяют взвешиванием его окиси (осаждая гидроокись алюминия аммиаком), хлор-ионы определяют титрованием.

В случае избытка алюминия по отношению к содержанию хлор-ионов к раствору добавляют вычисленное недостающее количество соляной кислоты. В случае же избытка хлор-ионов прибавляют вычисленное количество порошка металлического алюминия, растворяя его при нагревании.

При растворении безводного хлорида алюминия выделяется большое количество тепла, поэтому его необходимо прибавлять к воде небольшими порциями при перемешивании. Растворение ведут в вытяжном шкафу.

8%-ный раствор. а) Разбавляют 20%-ный раствор $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ водою до 8%-ного.

б) Растворяют 16,2 *г* алюминиевой стружки в 233 *мл* соляной кислоты (пл. 1,12) сначала на холоду, затем при слабом нагревании. Полученный раствор разбавляют до 1 *л* водой и, если требуется, фильтруют.

Аммоний азотнокислый

(нитрат аммония)

NH_4NO_3 Мол. вес 80,04

Нитрат аммония — бесцветное кристаллическое вещество. (О свойствах см. на стр. 282.)

В аналитической практике пользуются различными растворами нитрата аммония:

1%-ный раствор. 10 *г* NH_4NO_3 растворяют в воде. Раствор фильтруют и доводят водой до 1 *л*.

50%-ный раствор. 612 *г*. NH_4NO_3 растворяют в 612 *мл* воды и раствор фильтруют. Этот раствор, объемом в 1 *л* (пл. 1,224) используют для приготовления растворов других концентраций разбавлением.

Нейтральный раствор. Растворяют кристаллический нитрат аммония в воде (свежепрокипяченной и охлажденной). Берут 25 *мл* полученного раствора и добавляют три капли раствора фенолфталеина. Раствор должен оставаться бесцветным. От прибавления одной — двух капель 0,1 *N* раствора едкого натра должна появиться устойчивая розовая окраска. Если от прибавления фенолфталеина сразу проявляется розовая окраска, то необходимо прибавить по каплям при перемешивании 0,1 *N* раствор азотной кислоты до обесцвечивания.

Аммиачный раствор. 250 *г* нитрата аммония растворяют в 250 *мл* воды, приливают 100 *мл* концентрированного аммиака, перемешивают и раствор фильтруют.

Кислый раствор. 50 *г* нитрата аммония растворяют в разбавленной 2 : 98 азотной кислоте и ею же разбавляют раствор до 1 *л*.

Раствор из азотной кислоты и аммиака. К 100 *мл* концентрированной азотной кислоты добавляют осторожно, по стеклянной палочке, разбавленный 1 : 2 аммиак, до появления слабого запаха. Раствор охлаждают и разбавляют до 1 *л*. Концентрация нитрата аммония — 100 *г/л*.

Можно приготовить и более концентрированный раствор, беря более концентрированный аммиак и не разбавляя раствор до 1 *л* водой. Работать в этом случае следует более осторожно при охлаждении. Концентрацию полученного раствора устанавливают по его плотности.

Аммоний фтористый кислый

(бифторид аммония)

$NH_4F \cdot HF$ **Мол. вес 57,04**

Сухой бифторид аммония — бесцветное кристаллическое вещество. Может быть получен упариванием водного раствора фторида аммония NH_4F в платиновой чашке при 36—40° С. Расплывается во влажном воздухе.

Раствор $NH_4F \cdot HF$ применяют при определении меди иодофторидным методом. Его готовят из плавиковой кислоты и аммиака: в платиновую чашку сначала наливают 50 *мл* воды и 50 *мл* концентрированного аммиака, затем небольшими порциями, при помешивании платиновым шпателем, плавиковую кислоту до кислой реакции по фенолфталеину и затем еще столько же, сколько пошло на нейтрализацию аммиачного раствора. Всего расходуется ~80 *мл* 40%-ной плавиковой кислоты.

Полученный раствор можно выпаривать в платиновой чашке на водяной бане и получить сухой бифторид аммония.

Аммоний молибденовокислый

(молибдат аммония)

$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ **Мол. вес 1235,85**

Молибдат аммония — бесцветные или слегка зеленоватые кристаллы. Пл. 3,31. При хранении на воздухе выветривается, теряя часть NH_3.

Имеющиеся в продаже препараты х. ч. содержат 81% MoO_3, ч.д.а.— 80,5%, ч.— 80% MoO_3.

Молибдат аммония растворим в воде, сильных кислотах и щелочах. При нагревании до 150° С разлагается на NH_3, H_2O и MoO_3.

1%-ный раствор молибдата аммония. 10 *г* молибдата аммония растворяют в кипящей воде, охлаждают, доводят объем водой до 1 *л* и после суточного стояния раствор фильтруют.

3—5%-ный раствор молибдата аммония. 30—50 *г* мелкоизмельченного молибдата аммония осторожно всыпают в 700—800 *мл* кипящей воды, перемешивают до полного растворения и охлаждают. При появлении белой мути прибавляют аммиак до ее растворения, но не более чем до появления слабого запаха, и доводят объем раствора водой до 1 *л*. После суточного стояния раствор фильтруют через два фильтра. Хранят в склянках, хорошо закрытых пробкой.

Молибденовая жидкость. Применяют при определении фосфора.

Приготовление из молибдата аммония. 150 *г* мелкоистертого молибдата аммония растворяют в 1 *л* горячей (60—70° С) воды. К мутному раствору добавляют аммиак до просветления. Полученный раствор охлаждают и небольшими порциями вливают, при непрерывном помешивании, в 1 *л* разбавленной азотной кислоты (1 : 1), но не наоборот!

При добавлении первых порций молибдата аммония к азотной кислоте выпадает белый осадок молибденовой кислоты, растворяющийся при перемешивании. Если после смешения растворов выпадает белый творожистый осадок, не растворяющийся при перемешивании, то реактив непригоден к употреблению.

Тщательно перемешав раствор, дают ему стоять 8—10 дней и отфильтровывают желтый осадок. Горло склянки закрывают опрокинутым стаканчиком, а не пробкой.

Приготовление из молибденового ангидрида. 55 *г* молибденового ангидрида MoO_3 растворяют в смеси 135 *мл* воды и 80 *мл* концентрированного аммиака. Для ускорения растворения можно подогреть до 60—70° С. После полного растворения молибденового ангидрида и охлаждения раствора его фильтруют и добавляют 35 *мл* концентрированной азотной кислоты. Готовят вторую смесь 220 *мл* концентрированной азотной кислоты с 530 *мл* воды. После охлаждения вливают медленно, при энергичном помешивании, раствор молибдата в раствор азотной кислоты (но не наоборот!). К полученному раствору добавляют 0,1 *г* $(NH_4)_2HPO_4$, растворенного в 10 *мл* воды. Раствор перед употреблением должен выстояться не менее суток, после чего его фильтруют.

Для предупреждения загрязнения раствора кремневой кислотой из стекла молибденовую жидкость хранят в парафинированной или церезиновой бутыли.

Приготовление из лабораторных молибденовых остатков (после определения фосфора). Фильтраты (без промывных вод), оставшиеся от определения фосфора, упаривают в фарфоровой чашке до небольшого объема. Жидкость сливают, а к остатку, состоящему главным образом из нитратов и молибдатов, приливают немного горячей воды и, растирая пестиком, переводят в коническую колбу, и обрабатывают концентрированным аммиаком, избегая его избытка. Молибдат при этом растворяется, а выпавший осадок $Fe(OH)_3$ отфильтровывают и промывают два раза горячей водой.

Для осаждения молибденовой кислоты к фильтрату добавляют концентрированную азотную кислоту до прекращения образования белого осадка. Дают отстояться и фильтруют. Осадок промывают и растворяют на фильтре в небольшом количестве концентрированного аммиака, избегая его избытка. После растворения осадка фильтр промывают холодной водой и полученный раствор молибдата аммония разбавляют водой до пл. 1,1 и небольшими порциями медленно

вливают при непрерывном размешивании в разбавленную азотную кислоту 1 : 1.

После выстаивания в течение 8—10 дней раствор фильтруют; он готов к употреблению.

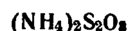
Раствор молибдата аммония в серной кислоте. Применяют при фотометрическом определении фосфорной кислоты по Дениже.

25 *г* молибдата аммония растворяют в 200 *мл* горячей воды (60° С) и раствор фильтруют. В другом стакане к 520 *мл* воды приливают 280 *мл* концентрированной серной кислоты. По охлаждении оба раствора сливают в мерную колбу емк. 1 *л* и доводят объем водой до метки.

Очистка молибдата аммония. Для фотометрических определений очищают молибдат аммония перекристаллизацией. 250 *г* молибдата аммония (ч. д. а.) растворяют при 80° С в 400 *мл* воды, добавляют аммиак до явного запаха и горячий раствор фильтруют через плотный фильтр (синяя лента) в стакан, содержащий 300 *мл* этилового спирта. Раствор охлаждают до 10° С и дают ему отстояться в течение 1 часа. Выпавшие кристаллы отфильтровывают через воронку Бюхнера, отсасывая маточный раствор. Кристаллы промывают 2—3 раза этиловым спиртом, порциями по 20—30 *мл*, после чего их высушивают на воздухе.

Аммоний надсернокислый

(персульфат аммония)



$(NH_4)_2S_2O_8$ Мол. вес 228,20

Персульфат аммония — бесцветные, иногда слегка зеленоватые кристаллы. При нагревании разлагается с выделением кислорода.

Персульфат аммония сохраняется неограниченно долго без разложения, в присутствии влаги постепенно разлагается. Хорошо растворим в воде; водные растворы разлагаются при комнатной температуре и особенно при нагревании.

Применяют персульфат аммония как окислитель, главным образом при определении марганца и хрома. Имеющийся в продаже препарат (ч.д.а.) содержит 85% $(NH_4)_2S_2O_8$.

12—25%-ные растворы. Поскольку растворы персульфата аммония разлагаются, пользуются только свежеприготовленными растворами. Предельный срок хранения раствора — 4 дня.

Для очистки к 500 *мл* 25%-ного раствора $(NH_4)_2S_2O_8$ прибавляют 10 *мл* 5%-ного раствора $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и аммиак до появления явного запаха. Дают раствору постоять 40—45 мин. при 40° С и фильтруют через фильтр «белая лента» (осадок гидроокисей Fe и Al не промывают).

Аммоний роданистый

(роданид аммония)



NH_4SCN Мол. вес 76,12

Роданид аммония — бесцветное кристаллическое вещество, расплывающееся при хранении на влажном воздухе. Пл. 1,31. При нагревании до 70° С частично переходит в тиомочевину. При 172° С разлагается.

Имеющиеся в продаже препараты содержат 98% NH_4SCN.

Роданид аммония хорошо растворяется в воде, при этом поглощая большое количество тепла. Смешение 1,33 ч. его с 1 ч. воды вызывает понижение температуры с 13 до —18° С. Растворим также в этаноле.

Готовят растворы NH_4SCN различной концентрации. Следует обращать особое внимание на чистоту посуды, так как от следов Fe^{3+} и других элементов раствор приобретает окраску. Концентрированные водные растворы на свету становятся розовыми, их следует хранить в темноте.

Аммоний сернистый

(сульфид аммония)

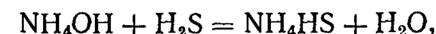


$(NH_4)_2S$ Мол. вес 68,14

В твердом виде сульфид аммония не получен. Водный раствор его — бесцветная жидкость с запахом аммиака и сероводорода. На воздухе раствор быстро желтеет.

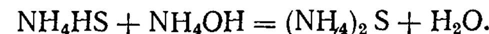
а) Раствор готовят пропусканием сероводорода в 200 *мл* концентрированного аммиака в склянке, охлаждаемой ледяной водой до полного насыщения, после чего к раствору добавляют еще 200 *мл* концентрированного аммиака и разбавляют водой до 1 *л*. Раствор хранят в атмосфере азота или наполняют склянки раствором до самой пробки.

При пропускании сероводорода в раствор аммиака образуется гидросульфид аммония



$$NH_4OH + H_2S = NH_4HS + H_2O,$$

который при добавлении аммиака превращается в сульфид аммония:



$$NH_4HS + NH_4OH = (NH_4)_2S + H_2O.$$

б) Для осаждения ионов III и IV аналитических групп применяют свежеприготовленный бесцветный, не содержащий полисульфидов, сульфид аммония. Его готовят пропусканием умеренного тока сероводорода в течение 15—20 мин. через разбавленный аммиак 1 : 1 (~200 *мл*). Желтый раствор, полученный длительным пропусканием сероводорода, содержит полисульфиды.

Для предотвращения окисления сульфида аммония кислородом воздуха к раствору добавляют несколько миллилитров раствора сульфита аммония.

Сульфит аммония готовят пропусканием сернистого газа до насыщения 50 *мл* разбавленного аммиака 1 : 1. Перед употреблением раствор подщелачивают аммиаком (по лакмусовой бумажке).

Аммоний тетрароданомеркуриат

$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4)]$ Мол. вес. 468,99

Тетрароданомеркуриат аммония — белый кристаллический порошок. Применяют для осаждения цинка.

32 *г* роданида аммония растворяют в 200 *мл* воды. В этом растворе тщательно размешивают 27 *г* $HgCl_2$ и разбавляют раствор водой до 1 *л*. Оставляют стоять в течение двух суток, после чего фильтруют.

Раствор хранят в хорошо закрытой склянке.

Аммоний углекислый

(карбонат аммония)

$(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$ Мол. вес 114,10

Карбонат аммония — бесцветное кристаллическое вещество с сильным запахом аммиака. При температуре около 58° С разлагается с выделением NH_3, CO_2 и H_2O. Растворы карбоната аммония при 70° С разлагаются с выделением NH_3 и CO_2.

Сухой реактив при хранении на воздухе постепенно переходит в бикарбонат аммония и карбонат аммония.

Насыщенный раствор. 250—300 *г* карбоната аммония (х. ч. или ч. д. а.) растворяют в 1 *л* воды и раствор фильтруют.

При отсутствии реактива раствор готовят путем насыщения углекислым газом свежеперегнанного концентрированного аммиака. Углекислый газ пропускают до начала выпадения кристаллов бикарбоната аммония NH_4HCO_3. Для получения средней соли к полученному раствору прибавляют равный объем аммиака той же концентрации.

2*N* раствор. Растворяют 96 *г* растертого в порошок карбоната аммония в 1 *л* 2*N* раствора NH_4OH (смесь 150 *мл* концентрированного аммиака с 850 *мл* воды).

Применяют для осаждения катионов II группы.

10%-ный раствор. Применяют для осаждения катионов II группы при определении щелочных металлов. 450 *мл* концентрированного аммиака смешивают с 550 *мл* воды. В 100 *мл* такого раствора аммиака растворяют 10 *г* $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$.

Аммоний фосфорнокислый двузамещенный

(гидрофосфат аммония)

$(NH_4)_2HPO_4$ Мол. вес. 132,06

Гидрофосфат аммония — бесцветные прозрачные кристаллы. Пл. 1,61. Хорошо растворим в воде. Устойчив при температуре до 111° С, при дальнейшем нагревании разлагается. На воздухе постепенно теряет аммиак, переходя в однозамещенный фосфат аммония $NH_4H_2PO_4$.

10%-ный раствор. Рекомендуется применять всегда свежеприготовленный раствор. Если готовят запасной раствор, то его следует подкислить фосфорной кислотой, так как растворы фосфатов, имеющие щелочную реакцию, разъедают стекло.

Аммоний хлористый

(хлорид аммония)

NH_4Cl Мол. вес 53,49

Хлорид аммония — бесцветное кристаллическое вещество. (О его свойствах см. на стр. 283.)

Растворы NH_4Cl готовят разных концентраций, как обычно.

Раствор хлорида аммония можно приготовить из соляной кислоты и аммиака. 300 *мл* концентрированной соляной кислоты разбавляют водой до 600 *мл* и осторожно, по стеклянной палочке, приливают разбавленный 1 : 1 аммиак до появления слабого запаха. По охлаждении доводят объем водой до 1 *л* и раствор фильтруют. Такой раствор содержит 200 *г/л* NH_4Cl.

Барий хлористый

(хлорид бария)

$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ Мол. вес 244,28

Хлорид бария — бесцветное кристаллическое вещество. Пл. 3,1. При 100° С теряет кристаллизационную воду, во влажном воздухе вновь поглощает ее. Полностью обезвоживается при 160° С.

Хорошо растворим в воде, почти нерастворим в соляной кислоте. В этаноле теряет свою кристаллизационную воду, но почти не растворяется. Нерастворим в эфире. Сильно ядовит.

10%-ный раствор. Применяют для осаждения ионов SO_4^{2-}.

117 *г* кристаллического хлорида бария растворяют в воде и разбавляют до 1 *л*. Через сутки раствор фильтруют через плотный фильтр (синяя лента).

Бром

Br_2 Мол. вес 159,82 (ат. вес 79,91)

Бром — темно-бурая тяжелая жидкость с очень резким запахом. Пл. 3,12. Пары брома темно-красного цвета. Цвет жидкого брома в отраженном свете темно-фиолетовый, почти черный, в проходящем свете — темно-красный.

Растворимость брома в 100 *мл* воды: при 0° С — 4,22 *г*; при 30° С — 3,13 *г*. Хорошо растворим в этаноле, эфире, хлороформе и других органических растворителях; растворим в соляной кислоте, HBr и растворах KBr. Т. кип. 58,8° С; при —5,7° С затвердевает в желто-зеленую массу, напоминающую иод, при —252° С становится бесцветным.

Пары брома сильно ядовиты, действуют на глаза и слизистые оболочки.

Работать с бромом следует под хорошей тягой в резиновых перчатках. (О помощи при ожогах см. на стр. 336.)

Бром хранят в специальных склянках темного стекла небольшой емкости с хорошо притертой пробкой.

Бромная вода. Насыщенный раствор брома в воде (~3%) имеет желто-бурую окраску. Замерзает при —20° С. Бромная вода является окислителем. При нагревании и стоянии на воздухе выделяет бром.

50 *г* брома встряхивают с 1 *л* воды в склянке с притертой пробкой. Пробку изредка необходимо приоткрывать. Бром берут в избытке, часть его находится на дне склянки. По израсходовании бромной воды добавляют новую порцию дистиллированной воды и хорошо взбалтывают. Работы с бромом и бромной водой ведут под тягой.

Бром в растворе бромида калия. Раствор применяют при анализе плавикового шпата. 160 *мл* брома наливают в склянку из темного стекла, приливают 700 *мл* 20%-ного раствора бромида калия и хорошо перемешивают. По израсходовании этого раствора в склянку приливают 600—700 *мл* 20%-ного раствора бромида калия, не прибавляя брома, и взбалтывают.

Гидразин-гидрат

$H_2N.NH_2 \cdot H_2O$ Мол. вес 50,06

Гидразин-гидрат — бесцветная густая гигроскопическая жидкость, дымящая на воздухе. Пл. 1,03. Смешивается с водой и этанолом. Не растворим в эфире и хлороформе. Довольно сильное основание. Фенолфталеиновую бумажку окрашивает в малиновый цвет. С кислотами образует соли. Легко поглощает CO_2 из воздуха.

Сильный восстановитель. Ядовит. При действии окислителей может взрываться.

Гидразин сернокислый $H_2N \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4$ (сульфат гидразина), мол. вес. 130,13) — бесцветные кристаллы. Пл. 1,38. Растворимость в 100 *мл* воды: 3,05 *г* при 22° С, 27,65 *г* при 60° С. Очень мало растворим в этаноле. Ядовит. Сильный восстановитель.

0,15%-ный раствор. Применяют при фотометрическом определении мышьяка. 0,3 *г* сульфата гидразина растворяют в 150 *мл* воды и разбавляют водой до 200 *мл*.

Гидроксиламин

NH_2OH Мол. вес 33,03

Гидроксиламин — бесцветное кристаллическое вещество. Весьма гигроскопичен и легко разлагается. Чистый реактив устойчив, но следы примесей, особенно щелочей, ускоряют его разложение. Т. пл. 33,05° С, при дальнейшем нагревании взрывается.

Гидроксиламин солянокислый $NH_2OH \cdot HCl$ (гидрохлорид гидроксиламина, мол. вес 69,49) — соль гидроксиламина и соляной кислоты. Бесцветные игольчатые кристаллы. Пл. 1,67. Т. пл. 150—151° С (с разложением). Ядовит. Сильный восстановитель.

Хорошо растворим в воде, мало — в абсолютированном этаноле, не растворим в эфире.

10%-ный раствор. Применяют в качестве восстановителя. 100 *г* солянокислого гидроксиламина растворяют в 1 *л* воды, раствор фильтруют через фильтр с бумажной массой.

1%-ный раствор, очищенный дитизоном. Применяют при фотометрическом определении свинца дитизоном.

К 300 *мл* раствора солянокислого гидроксиламина по каплям добавляют концентрированный аммиак до щелочной реакции по феноловому красному. Раствор переводят в делительную воронку и встряхивают с несколькими порциями (по 10 *мл*) 0,01%-ного раствора дитизона в хлороформе до тех пор, пока последняя порция дитизона не будет иметь чисто зеленый цвет, затем промывают встряхиванием с несколькими порциями хлороформа до тех пор, пока последняя порция хлороформа не будет совершенно прозрачной и неокрашенной.

Железо-аммонийные квасцы

[сульфат железа(III) и аммония]

$Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ Мол. вес 964,38

Железо-аммонийные квасцы — двойная сернокислая соль аммония и железа — бледно-фиолетовые (аметистовые) прозрачные кристаллы, буреющие на воздухе вследствие выветривания и образова-

ния основных солей. Пл. 1,72. При нагревании до 33° С окрашиваются в коричневый цвет, теряя кристаллизационную воду; при 39—41 °С плавятся. При 150° С теряют 23 молекулы воды. При 750° С обезвоживаются полностью, образуя желтовато-бурый порошок безводных квасцов.

Хорошо растворимы в воде и легко дают пересыщенные растворы. Водные растворы имеют зеленовато-бурый цвет. При стоянии, вследствие гидролиза, образуется бурый осадок основной соли. Растворы готовят с добавкой серной или соляной кислоты для предотвращения гидролиза. Нерастворимы в этиловом спирте.

Раствор для фотометрического определения фосфора содержит 1 *г* железа в 25 *мл*. 345,3 *г* железоаммонийных квасцов растворяют при нагревании в 40 *мл* воды, к которой добавлено 15 *мл* концентрированной соляной кислоты, раствор фильтруют и разбавляют водой до 1 *л*.

Насыщенный на холоду раствор. Применяют в качестве индикатора при титровании серебра по Фольгарду.

а) Растирают в порошок 42 *г* железо-аммонийных квасцов и растворяют в 100 *мл* воды. Насыщенный красноватый раствор быстро фильтруют через пористый складчатый фильтр и к мутному фильтрату добавляют по каплям концентрированную HNO_3 до тех пор, пока ее прибавление не перестанет вызывать дальнейшее просветление раствора.

б) Насыщенный раствор железо-аммонийных квасцов можно приготовить из сульфата двухвалентного железа. 9 *г* сульфата двухвалентного железа и 2,5 *г* сульфата аммония растворяют в 100 *мл* воды в фарфоровой чашке. Прибавляют 20 *мл* концентрированной серной кислоты, слегка нагревают на водяной бане и добавляют концентрированную азотную кислоту (10—15 *мл*) до полного окисления двухвалентного железа, т. е. до превращения первоначально темного раствора в желто-бурый, слегка гидролизованный раствор железоаммонийных квасцов. Раствор упаривают до начала кристаллизации.

3%-ный раствор. 3 *г* железо-аммонийных квасцов растворяют в 100 *мл* воды с 2 *мл* концентрированной серной кислоты.

Железо хлорное

[хлорид железа (III)]

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ Мол. вес 270,30

Хлорид железа — красно-коричневая, кристаллическая, влажная на ощупь и довольно мягкая масса; при хранении во влажном воздухе расплывается.

Хорошо растворим в воде, этаноле, глицерине и эфире. Водные растворы, для предотвращения гидролиза приготовленные с кислотой, имеют желто-коричневую окраску. Водные растворы без

кислоты имеют красно-бурый цвет; при стоянии выпадает осадок основных солей.

Хлорид железа (III) заметно улетучивается уже при 100 °С. Плавится при 37° С. Выше 250° С распадается на Fe_2O_3, $FeCl_2$ и Cl_2. При 317° С кипит и улетучивается с частичным разложением. Продажные препараты содержат неопределенное число молекул кристаллизационной воды.

Безводный хлорид железа $FeCl_3$ — темно-бурые, очень гигроскопические кристаллы или черно-коричневые кристаллические корки. Пл. 2,9; т. пл. 306° С. На воздухе энергично притягивает влагу и расплывается.

Хорошо растворим в воде с образованием бурых растворов (при растворении происходит разогревание), хорошо растворим в этаноле, ацетоне, глицерине и эфире.

Растворы готовят обычно с добавкой кислоты.

а) Раствор 150 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в 300 *мл* 20,39%-ной соляной кислоты после разбавления водой до 1 *л* применяют при определении окислов железа в присутствии металлического железа для удаления металлической меди.

б) Насыщенный раствор хлорного железа в соляной кислоте применяют для надписей на фарфоровых тиглях.

Калий иодистый

(иодид калия)

KJ Мол. вес 166,01

Иодид калия — бесцветное кристаллическое вещество. Пл. 3,12. В сухом воздухе устойчив.

Хорошо растворяется в воде, поглощая при этом тепло. Растворы должны быть бесцветны и храниться в склянках темного стекла. Запасные растворы не готовят, так как при стоянии выделяется иод и раствор желтеет.

0,6%-ный раствор. 6 *г* иодида калия растворяют в воде и разбавляют водой до 1 *л*.

Раствор иодида калия с аскорбиновой кислотой. Применяют при фотометрическом определении сурьмы.

1 *г* аскорбиновой кислоты растворяют в 100 *мл* воды и добавляют 12 *г* иодида калия. Смесь перемешивают до полного растворения KJ. Раствор должен быть бесцветным.

Калий пиросурьмянокислый кислый

(пироантимонат калия)


$K_2SbO_4 \cdot 2H_2O$[1] **Мол. вес 262,89**

Пироантимонат калия — белый зернистый порошок или мелкие кристаллы. Плохо растворим в холодной воде (0,4 *г* в 100 *мл*), лучше — в горячей (1,1 *г* в 100 *мл*). Нерастворим в этаноле. Кислоты разлагают водный раствор реактива с выделением аморфного осадка сурьмяной кислоты. Аммонийные соли сильных кислот вызывают такое же явление.

0,1 *N* раствор. 22,7 *г* пироантимоната калия растворяют в 1 *л* воды при нагревании, кипятят 2—3 мин., по охлаждении прибавляют 35 *мл* 6*N* раствора KOH и перемешивают. Раствор оставляют стоять до следующего дня, а затем фильтруют. Применяют его для осаждения ионов Na^+.

Калий хлорнокислый

(перхлорат калия)


$KClO_4$ **Мол. вес 138,55**

Перхлорат калия — бесцветное кристаллическое вещество. Пл. 2,52. Плавится при 610° С с разложением. Мало растворим в воде и очень мало растворим в этаноле. Насыщенный этанольный раствор применяют при определении калия перхлоратным методом для промывания осадка.

К 100 *мл* этилового спирта прибавляют 0,1 *г* перхлората калия и встряхивают в течение 2—3 мин. После отстаивания прозрачный раствор готов к употреблению.

Калий-олово хлористый

(хлорид калия-олова)

Сухую соль или 25%-ный раствор в 5%-ной соляной кислоте (по объему) применяют для восстановления меди и железа при определении меди осаждением солью Рейнеке.

15 *г* хлорида двухвалентного олова $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в возможно меньшем количестве воды. Если раствор получится мутным, то к нему добавляют разбавленную соляную кислоту. Затем к раствору добавляют 15,5 *г* хлорида калия, растворенного в минимальном количестве воды. При охлаждении раствора на льду выпадают кристаллы $K_2SnCl_4 \cdot 2H_4O$. Если соль не кристаллизуется при охлаждении, то раствор немного выпаривают на водяной бане. Выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием через стеклянную воронку с фильтрующим дном, промывают небольшой порцией ледяной воды, высушивают на воздухе и хранят в банке с притертой пробкой.

[1] Иногда пишут формулу $K[Sb(OH)_6]$ или $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 4H_2O$.

Калий роданистый

(роданид калия, сульфоциановокислый калий, тиоциановокислый калий)


$KSCN$ **Мол. вес 97,184**

Роданид калия — бесцветное кристаллическое вещество. Пл. 1,89. Очень гигроскопичен. Хорошо растворим в воде (с сильным охлаждением). Растворим в этаноле. Т. пл. 176,8° С. При 430° С становится синим, по охлаждении снова обесцвечивается.

Для фотометрического определения железа готовят 1,5 *М* раствор.

Препарат (х. ч.) можно применять без дополнительной очистки. Для контроля на содержание железа 1—2 *г* роданида калия растворяют в 1—2 *мл* ацетона, при этом раствор должен оставаться бесцветным.

Если роданид калия содержит железо, то к его раствору добавляют несколько миллиграммов какой-либо соли алюминия, осаждают гидроокись алюминия добавлением нескольких капель аммиака, оставляют стоять на 1—2 дня и сливают сифоном раствор осадка.

Калий цианистый

(цианид калия)


KCN **Мол. вес 65,12**

Цианид калия — белое кристаллическое вещество. Пл. 1,52. На воздухе расплывается.

Хорошо растворим в воде и горячем этаноле. Сухой реактив, вследствие взаимодействия с углекислым газом и влагой, пахнет синильной кислотой.

Применяют цианистый калий для отделения никеля от других элементов, при определении никеля цианидным методом.

Цианид калия, а также и цианид натрия, сильно ядовиты. Следует остерегаться подкисления растворов цианидов.

Во избежание несчастных случаев к отработанным растворам на каждые 200—250 *мл* прибавляют по 25 *мл* 10%-ного раствора соды и по 25 *мл* 30%-ного раствора сульфата двухвалентного железа $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, тщательно перемешивают и только после этого выливают в канализацию. Посуду немедленно тщательно промывают водой.

Все работы с цианидом калия, а также цианидом натрия ведут в вытяжном шкафу с хорошей тягой. Недопустимо попадание их растворов на кожу или одежду. (О мерах предосторожности и противоядиях см. на стр. 339.)

1,5%-ный раствор. 15 *г* цианида калия и 5 *г* едкого калия растворяют в воде и разбавляют водой до 1 *л*. Цианид калия не должен содержать сульфидов.

Кобальтовые катализаторы

При определении марганца применяют кобальтовые катализаторы вместо $AgNO_3$.

Кобальтовый катализатор. 0,5 *г* сульфата кобальта $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют в 100 *мл* воды.

Кобальто-никелевый катализатор. 0,5 *г* сульфата кобальта $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и 1,5 *г* сульфата никеля $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют в 100 *мл* воды.

Кобальто-медный катализатор. 0,5 *г* сульфата кобальта $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и 2 *г* сульфата меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в 100 *мл* воды.

Кобальто-медно-никелевый катализатор. 0,25 *г* $CoSO_4 \cdot 7H_2O$; 0,4 *г* $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ и 1 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в 100 *мл* воды.

Лучшим катализатором считается кобальто-медно-никелевый.

Для приготовления растворов катализаторов могут быть использованы технические реактивы, не содержащие марганца.

При определении хрома применяют вместо $AgNO_3$ смесь сульфатов кобальта и никеля. 10 *г* сульфата кобальта $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и 30 *г* сульфата никеля $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют в 1 *л* воды.

Во всех случаях сначала растворяют сульфат кобальта при нагревании до 50° С, а затем сульфат никеля и сульфат меди.

Кремнемолибденовая кислота

Раствор кремнемолибденовой кислоты применяют как индикатор при определении двухвалентного железа титрованием раствором бихромата.

Готовят два раствора. 0,17 *г* силиката натрия растворяют в 5 *мл* воды. При неполном растворении добавляют несколько капель 5%-ного раствора NaOH. Отдельно растворяют 0,44 *г* молибдата аммония в 15 *мл* воды.

Раствор силиката натрия выливают в раствор молибдата аммония, добавляют воду до 25 *мл* и 20—25 капель серной кислоты 1 : 1. Рекомендуется применять свежеприготовленный раствор. Переход окраски от синей к светло-зеленой.

Магнезиальная смесь

Магнезиальная смесь — бесцветный прозрачный раствор $MgCl_2$, NH_4Cl и NH_4OH.

Применяют при весовом определении фосфора.

Аммиачный раствор. а) Растворяют 100 *г* хлорида магния $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и 125 *г* хлорида аммония NH_4Cl в 150 *мл* воды и добавляют к полученному раствору 500 *мл* концентрированного аммиака.

б) Растворяют 55 *г* хлорида магния $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и 105 *г* хлорида аммония NH_4Cl в воде, добавляют 350 *мл* концентрированного аммиака и разбавляют водой до 1 *л*. Дают раствору стоять 3—4 дня и фильтруют.

Кислый раствор. а) 50 *г* кристаллического хлорида магния и 100 *г* хлорида аммония растворяют в воде, добавляют несколько капель соляной кислоты и разбавляют водой до 1 *л*.

б) Растворяют 50 *г* $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и 100 *г* NH_4Cl в 500 *мл* воды, добавляют концентрированный аммиак до появления запаха и дают стоять 12 час., затем фильтруют, прибавляют соляную кислоту до слабокислой реакции по метиловому красному и разбавляют водой до 1 *л*.

Растворы хранят в склянках с притертой пробкой.

Натрий нитропруссидный

(нитропруссид натрия, нитрозопентацианоферриат натрия)


$Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$ **Мол. вес 297,95**

Нитропруссид натрия — темно-красные кристаллы. Пл. 1,72. Не теряет кристаллизационной воды даже при 100° С. При нагревании до 400° С разлагается с выделением NO и $(CN)_2$. Растворим в воде, нерастворим в абсолютированном этаноле. Водные растворы быстро разлагаются, даже на рассеянном свету. В щелочном растворе является энергичным восстановителем. Сильно ядовит.

10%-ный раствор. Применяют в качестве индикатора при меркуриметрическом определении хлорид-ионов.

10 *г* нитропруссида натрия растворяют в 90 *мл* воды и хранят в склянке темного стекла. Если раствор приобрел зеленую окраску, то он не пригоден.

Натрий пирофосфорнокислый

(пирофосфат натрия)

$Na_4P_2O_7$ Мол. вес 265,90

$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ Мол. вес 446,05

Пирофосфат натрия — белое кристаллическое вещество. Пл. 1,85. Растворим в воде, нерастворим в этаноле.

Безводный $Na_4P_2O_7$ — белая масса; пл. 2,45; т. пл. 988° С.

Водные растворы пирофосфата имеют щелочную реакцию. При кипячении в присутствии кислот пирофосфат переходит в Na_2HPO_4.

Насыщенный раствор (при 15° С около 5%). Применяют при потенциометрическом титровании двухвалентного марганца.

50 *г* безводного пирофосфата натрия или 85 *г* кристаллогидрата растворяют в 980 *мл* воды при нагревании и фильтруют горячий раствор.

5%-ный раствор пирофосфата натрия. Его можно приготовить из кристаллического двухзамещенного фосфата натрия $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$. Последний сначала обезвоживают при 105° С в сушильном шкафу, затем прокаливают в муфельной печи при 800° С, 50 *г* полученного безводного пирофосфата натрия $Na_4P_2O_7$ растворяют при нагревании в 1 *л* воды. Если раствор мутный, то его фильтруют.

Натрий сернистокислый

(сульфит натрия)

$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ Мол. вес 252,15

Сульфит натрия — большие бесцветные кристаллы, легко растворимые в воде. Пл. 1,56. На воздухе выветривается и окисляется до Na_2SO_4.

При хранении в банках верхний слой сульфита защищает нижний от окисления. При нагревании до 150° С теряет кристаллизационную воду, при более высокой температуре плавится, образуя смесь Na_2S и Na_2SO_4.

Безводный сульфит натрия — кристаллический порошок, в сухом воздухе не изменяется и окисляется гораздо медленнее кристаллогидрата. Пл. 2,63.

20%-ный раствор. 200 *г* Na_2SO_3 или 400 *г* $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ растворяют в 500 *мл* воды, нагретой до 60—70° С и раствор фильтруют через плотный фильтр. Для ускорения фильтрования можно прибегать к отсасыванию. Фильтрат разбавляют водой до 1 *л* и сохраняют в склянке с притертой пробкой. Сульфит натрия в растворе окисляется кислородом воздуха и сохраняется не более 5 дней.

Насыщенный раствор. 250 *г* безводного или 500 *г* кристаллического сульфита натрия растворяют в 500—700 *мл* слегка подогретой воды и фильтруют. Наибольшая растворимость сульфита при 80° С, она составляет 28,3 *г* Na_2SO_3.

Натрий сернистый

(сульфид натрия)

$Na_2S \cdot 9H_2O$ Мол. вес 240,18

Сульфид натрия — бесцветные или слабоокрашенные большие прозрачные гигроскопические кристаллы, хорошо растворимые в воде и этаноле. На воздухе препараты медленно окисляются.

При длительном хранении, вследствие гигроскопичности, над кристаллами появляется слой жидкости. Для приготовления растворов отбирают кристаллы, находящиеся под этой жидкостью, и слегка промывают их водой. Они представляют $Na_2S \cdot 9H_2O$.

Растворы имеют сильно щелочную реакцию.

1 *N* раствор. 120 *г* кристаллического сульфида натрия растворяют в 800 *мл* воды и разбавляют водой до 1 *л*.

10%-ный раствор. 100 *г* кристаллического сульфида натрия растворяют в 800 *мл* воды и раствор разбавляют водой до 1 *л*. Раствор содержит 32,5 *г* Na_2S.

Групповой реагент на катионы V группы. 480 *г* кристаллического сульфида натрия и 40 *г* NaOH растворяют в воде и разбавляют до 1 *л*.

Раствор можно приготовить, пропуская сероводород в 63 *мл* 5 *N* раствора NaOH до насыщения, добавляют еще 63 *мл* 5 *N* раствора NaOH и разбавляют водой до 1 *л*.

Натрия кобальтинитрит

(гексанитрокобальтит натрия)

$Na_3[Co(NO_2)_6] \cdot 0,5H_2O$ Мол. вес 412,94

Кобальтинитрит натрия — желтый кристаллический порошок. На воздухе устойчив. При нагревании разлагается.

Хорошо растворим в воде, нерастворим в этаноле и эфире. Водный раствор неустойчив.

Применяют для определения калия.

30 *г*[1] нитрата кобальта $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в 60 *мл* воды. Отдельно в 100 *мл* воды растворяют 50 *г* нитрита натрия $NaNO_2$. Оба раствора смешивают и к смеси добавляют небольшими порциями 10 *мл* ледяной уксусной кислоты. При добавлении уксусной кислоты выделяются окислы азота. Если нет ледяной уксусной кислоты, берут кислоту любую, но тогда растворяют нитрит натрия в соответственно меньшем количестве воды (общий объем воды и кислоты равен 60 + 100 + 10 = 170 *мл*).

[1] Вместо 30 *г* $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ можно взять 25 *г* кристаллического хлорида кобальта $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ или 26 *г* ацетата кобальта $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$.

Раствор отстаивают сутки, затем через раствор продувают воздух в течение 5 мин. для удаления окислов азота, фильтруют и хранят в склянке из темного стекла. Реактив пригоден для работы в течение 1—2 недель. Если появится небольшой осадок, то раствор следует профильтровать.

В воздухе помещения, где готовится реактив, не должно содержаться аммиака,

Раствор сохраняют в склянке темного стекла в темном месте.

Олово двухлористое

(хлорид двухвалентного олова)

$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ Мол. вес 225,62

Хлорид двухвалентного олова — бесцветные прозрачные кристаллы. Пл. 2,7.

Хорошо растворим в воде и этаноле. При 40° С плавится в своей кристаллизационной воде, при дальнейшем нагревании теряет ее. Безводный $SnCl_2$ — бесцветная прозрачная кристаллическая масса. Пл. 3,95. Хорошо растворим в воде и во многих органических растворителях (этаноле, ацетоне, пиридине, уксусноэтиловом эфире). Т. пл. 241° С, кипит при 603° С. На воздухе довольно устойчив.

Имеющиеся в продаже препараты (ч. д. а.) содержат 97%, ч.— 95% $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

Кристаллогидрат $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ на воздухе, особенно на свету, легко окисляется, покрываясь непрозрачным слоем $SnCl_4$.

25%-ный раствор. Применяют при фотометрическом определении молибдена, вольфрама, ниобия и рения.

250 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют при нагревании в 200 *мл* концентрированной соляной кислоты до полного просветления раствора, после чего добавляют 800 *мл* воды. Для предупреждения окисления двухвалентного олова к раствору прибавляют несколько кусочков металлического олова.

10%-ный раствор. Применяют при определении железа как восстановитель.

а) 100 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 100 *мл* концентрированной соляной кислоты, если требуется — при подогревании. После охлаждения и просветления раствор разбавляют до 1 *л* водой На дно склянки помещают кусочек олова.

б) 10%-ный раствор $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ можно приготовить из металлического олова. 53 *г* чистого металлического олова в виде гранул, порошка, кусочков или в виде станиоли растворяют в 300 *мл* концентрированной соляной кислоты при умеренном нагревании. Нерастворимый остаток отфильтровывают через стеклянную вату и разбавляют раствор водой до 1 *л*. После разбавления в раствор помещают кусочек олова.

Олово хорошо растворяется в соляной кислоте в присутствии платиновой жести или в платиновой чашке. Платина каталитически ускоряет растворение. Черный налет примесей на платине легко растворяется в азотной кислоте при слабом нагревании. Перед обработкой азотной кислотой платина должна быть хорошо отмыта водой от соляной кислоты.

в) В случае отсутствия $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ можно из металлического олова приготовить концентрированный раствор, содержащий 1000 *г/л* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, а из него разбавлением получать растворы любой концентрации.

К 530 *г* чистого металлического олова в колбе или стакане емк. 1—2 *л* прибавляют небольшие количества концентрированной соляной кислоты и слегка нагревают. По прекращении реакции (выделения пузырьков) раствор охлаждают, примесям дают осесть, а прозрачный раствор сливают. К остатку нерастворившегося олова прибавляют свежую порцию соляной кислоты и снова нагревают. Такую обработку повторяют несколько раз до полного растворения олова (на это требуется 2—4 дня).

Раствор доводят водой до 1 *л*. Если же объем раствора больше 1 *л*, то его упаривают на песчаной бане в присутствии кусочков металлического олова. 100 *мл* приготовленного таким образом раствора содержат 100 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

Для того чтобы приготовить из него 10%-ный раствор $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, необходимо к 100 *мл* раствора прибавить 170 *мл* концентрированной соляной кислоты и разбавить водой до 1 *л*. На дно склянки с приготовленным раствором опускают кусочек олова.

Если требуется получить кристаллическую соль $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, то полученный, как указано, концентрированный раствор упаривают на песчаной бане, охлаждают льдом и отделяют выделившиеся кристаллы $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, дают стечь жидкости на воронке и переносят в банку с притертой пробкой.

Концентрированный раствор $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ хранят в склянке, закрытой резиновой пробкой, с бунзеновским клапаном. На дно склянки опускают кусочек металлического олова.

10%-ный раствор $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в концентрированной соляной кислоте. Применяют при определении вольфрама.

100 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 300—400 *мл* концентрированной соляной кислоты, если растворение происходит плохо, раствор подогревают, затем охлаждают и добавляют концентрированную соляную кислоту до объема 1 *л*. Раствору дают отстояться или фильтруют через стеклянный фильтр или стеклянную вату.

Из металлического олова. 53 *г* олова растворяют 1 *л* концентрированной соляной кислоты при нагревании и перемешивании. На холоду растворение заканчивается за 2—3 дня.

Из концентрированного раствора $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. 100 *мл* его разбавляют концентрированной соляной кислотой до 1 *л*.

Раствор $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в серной кислоте. Применяют при определении фосфора по Дениже.

2 *г* металлического олова растворяют при нагревании на водяной бане в 30—40 *мл* концентрированной соляной кислоты и раствор выпаривают досуха. Для ускорения растворения прибавляют две — четыре капли 4%-ного раствора $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Полученный $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 10 *мл* разбавленной 1 : 5 серной кислоты. Можно также 3,8 *г* свежеперекристаллизованного $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворить в 10 *мл* разбавленной 1 : 5 серной кислоты.

Этот раствор сохраняется в склянке с притертой пробкой без изменений 1 мес.

0,5%-ный раствор $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. Применяют для восстановления кремнемолибденовой кислоты при фотометрическом определении кремния.

21,5 *г* металлического олова растворяют в 220 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и разбавляют водой до 250 *мл*. Этот концентрированный раствор может храниться не более одной недели в хорошо закрытом сосуде в темном месте.

Для приготовления 0,5%-ного раствора отбирают 10 *мл* концентрированного раствора и разбавляют его до 100 *мл* водой. Раствор пригоден для употребления в течение не более 4—5 час.

Раствор $SnCl_2$ в фосфорной кислоте. Применяют при иодометрическом определении сульфатной серы для восстановления ее до сероводорода по методу И. И. Волкова и Э. А. Остроумова [1]. 30 *г* металлического олова растворяют в кварцевой колбе (емк. 500 *мл*) в 200—300 *мл* концентрированной соляной кислоты, закрыв горло колбы маленькой воронкой. Нагревают на водяной бане. После полного растворения олова воронку удаляют и выпаривают раствор, поместив колбу на электроплитку и пропуская ток CO_2 до появления кристаллической пленки. После этого колбу погружают в фарфоровую чашку с холодной водой. При этом содержимое колбы почти полностью закристаллизовывается.

Перед выпариванием в раствор опускают один-два кусочка (гранулы) олова, чтобы предотвратить окисление Sn(II) кислородом воздуха.

Отдельно готовят безводную фосфорную кислоту. Для этого 170 *мл* (~300 *г*) концентрированной ортофосфорной кислоты нагревают в кварцевой колбе с карманом для термометра на электроплитке, отсасывая выделяющиеся пары через трубку, соединенную с водоструйным насосом. Нагревают, пока температура не достигнет 300° С, затем охлаждают в эксикаторе с KOH или $CaCl_2$.

В кварцевую колбу с приготовленным $SnCl_2$, нагретым до начала плавления, выливают слегка подогретую обезвоженную фосфорную

[1] Ж. анал. хим., **6**, 686 (1958).

кислоту, хорошо перемешивают и нагревают на электрической плитке, пропуская над жидкостью ток CO_2. Нагревание ведут быстро до 300° С. Нагревать выше 300° С нельзя. Обычно нагревание продолжается 25—30 мин. Полученной густой жидкости дают охладиться до 150° С под током CO_2, а затем переносят ее в эксикатор с KOH или $CaCl_2$.

Перекись водорода

H_2O_2 **Мол. вес 34,02**

Имеющаяся в продаже перекись водорода (пергидроль) — прозрачная жидкость, содержащая 27—31% H_2O_2. Пл. 1,112.

При хранении разлагается на O_2 и H_2O, с разбавлением стойкость увеличивается. Смешивается с водой, этанолом и эфиром во всех отношениях. Перекись водорода сильный окислитель, но иногда реагирует как восстановитель.

Путем разбавления готовят 1-, 3-, 10- и 15%-ные растворы.

Концентрированные растворы перекиси водорода при попадании на кожу вызывают образование белых пятен и пузырей. Хранить концентрированные растворы перекиси водорода необходимо в склянках темного стекла с притертой пробкой; применение резиновых и корковых пробок не допускается. Не следует закупоривать склянку слишком плотно.

Растворы H_2O_2 извлекают из стекла посуды ионы щелочных металлов, которые способствуют ее разложению. Поэтому склянки необходимо покрывать внутри парафином.

Платинохлористоводородная кислота

$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ **Мол. вес 517,92**

Платинохлористоводородная кислота — оранжево-красные кристаллы. Пл. 2,43; т. пл. 60° С. Расплывается во влажном воздухе. Хорошо растворима в воде, этаноле и эфире. При высушивании в эксикаторе над H_2SO_4 при комнатной температуре теряет часть кристаллизационной воды.

Частично разлагается при 110° С с выделением Cl_2, H_2O и $PtCl_2$. При 150° С начинает образовываться металлическая платина. При прокаливании образуется губчатая платина.

Имеющийся в продаже препарат содержит не менее 37—38% платины.

10%-ный раствор. а) 12,6 *г* платинохлористоводородной кислоты растворяют в воде, раствор, если необходимо — фильтруют и разбавляют водой до 100 *мл*.

б) Растворяют 47,6 *г* металлической платины в смеси трех объемов концентрированной соляной кислоты и одного объема

концентрированной азотной кислоты и раствор выпаривают на водяной бане досуха. К остатку приливают концентрированную соляную кислоту и выпаривают досуха, затем приливают воду и снова выпаривают на водяной бане досуха. Выпаривание с соляной кислотой и водой повторяют еще 2—3 раза до полного удаления азотной кислоты. Платинохлористоводородную кислоту растворяют в воде, если необходимо — раствор фильтруют и разбавляют водой до 1 *л*.

2,8%-ный раствор. а) Растворяют 35,3 *г* платинохлористоводородной кислоты в воде, если необходимо — фильтруют и разбавляют водой до 1 *л*.

б) 13,3 *г* металлической платины растворяют в смеси соляной и азотной кислот, как описано выше. Остаток H_2PtCl_6, освобожденный от HNO_3, растворяют в воде и разбавляют водой до 1 *л*.

Отходы (растворы и осадки), содержащие платину, собирают и регенерируют платину (см. стр. 318).

Ртуть хлорная

(хлорид двухвалентной ртути, двухлористая ртуть, сулема)

$HgCl_2$ Мол. вес 271,50

Хлорид двухвалентной ртути — бесцветное прозрачное кристаллическое вещество. Пл. 5,42; т. пл. 275° С. Хорошо растворима в горячей воде, этаноле и эфире; значительно хуже растворима в холодной воде. В водных растворах мало диссоциирована. Летуча с парами воды.

Для получения $HgCl_2$ растирают 20 *г* HgO с водой в жидкую кашицу, которую вносят в 75 *мл* 10%-ной соляной кислоты. Полученный раствор фильтруют, упаривают до появления кристаллической пленки и дают закристаллизоваться.

Хлорид двухвалентной ртути является сильным ядом. Смертельная доза для человека 0,2—0,4 *г*. (О помощи при отравлениях см. на стр. 339.)

Насыщенный раствор (~4,5%). 45 *г* $HgCl_2$ растворяют при нагревании в 1 *л* воды. Если имеется муть, то раствор фильтруют.

При определении железа вместо раствора $HgCl_2$ можно пользоваться раствором $HgSO_4$, приготовленным следующим образом: 33 *г* желтой окиси ртути в колбе смачивают 200 *мл* воды и перемешивают. Взмучивают и вливают 37 *мл* концентрированной серной кислоты, перемешивают до растворения окиси ртути. Остается белая муть. Добавляют 200 *мл* воды, раствор фильтруют и разбавляют водой до 1 *л*. Раствор содержит 45,3 *г/л* $HgSO_4$ и избыток серной кислоты.

Свинца фторохлорид

PbFCl Мол. вес 261,64

Насыщенный раствор. Применяют при определении фтора в виде фторохлористого свинца, для его промывания.

Готовят два раствора: а) 10 *г* нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ растворяют в 200 *мл* воды и б) 1,0 *г* фторида натрия NaF растворяют в 100 *мл* воды и добавляют 2 *мл* концентрированной соляной кислоты. Оба раствора смешивают, дают осадку PbFCl полностью осесть, декантируют маточный раствор и осадок промывают декантацией 4—5 раз порциями по 200 *мл* холодной воды. К промытому осадку приливают 1 *л* холодной воды и дают стоять 2—3 часа, помешивая время от времени стеклянной палочкой. Затем раствор фильтруют через плотный фильтр с бумажной массой.

Прибавляют к осадку PbFCl воды, размешивают и получают следующую порцию раствора для промывания.

Серебро азотнокислое

(нитрат серебра, ляпис)

$AgNO_3$ Мол. вес 169,87

Нитрат серебра — бесцветное кристаллическое вещество. Пл. 4,35. Чернеет на свету в присутствии органических веществ. Ядовит.

Хорошо растворим в воде и глицерине; почти нерастворим в концентрированной азотной кислоте; растворим в спиртах, хуже — в ацетоне и бензоле.

0,5; 1; 3 и 5%-ные растворы. Соответственно 5, 10, 30 или 50 *г* нитрата серебра растворяют в воде и раствор разбавляют водой до 1 *л*. Для повышения устойчивости раствора добавляют (в процессе разбавления) несколько капель концентрированной азотной кислоты. Растворы хранят в склянках из темного стекла.

Отходы серебра (отработанные растворы и осадки) собирают в специальный сосуд для регенерации серебра. (О регенерации серебра см. на стр. 318.)

Смесь Циммермана—Рейнгардта

Применяют при титровании Fe^{2+} перманганатом в солянокислых растворах. Все используемые реактивы не должны содержать примесей, титруемых перманганатом калия.

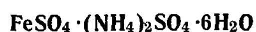
70 *г* кристаллического сульфата марганца $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют в 400 *мл* воды. Прибавляют к раствору 130 *мл* концентрированной серной кислоты, охлаждают, вливают в раствор 140 *мл* ортофосфорной кислоты (пл. 1,70) и разбавляют водой до 1 *л*.

Сульфат марганца можно заменить хлоридом марганца (50 *г* $MnCl_2 \cdot 2H_2O$) или карбонатом марганца (30 *г* $MnCO_3$). Необходимое количество карбоната марганца сначала растворяют в предварительно разбавленных 14 *мл* концентрированной серной кислоты, а затем добавляют указанные выше количества серной и фосфорной кислот.

При отсутствии фосфорной кислоты смесь Рейнгардта готовят, исходя из фосфата натрия. 67 *г* сульфата марганца ($MnSO_4 \cdot 7H_2O$) растворяют в 500 *мл* воды, добавляют 167 *г* кристаллического трехзамещенного фосфата натрия ($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$). В полученный раствор вливают 167 *мл* концентрированной серной кислоты, охлаждают и доливают водой до 1 *л*.

При титровании перманганатом в присутствии избытка ионов Mn^{2+} не происходит сопряженного окисления ионов Cl^- до свободного хлора. Фосфорная кислота связывает образующиеся ионы Fe^{3+} в бесцветный комплекс; серная кислота препятствует образованию малорастворимого осадка фосфата олова.

Соль Мора

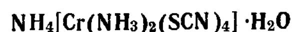

$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ **Мол. вес 392,14**

Соль Мора — прозрачные голубовато-зеленые кристаллы или кристаллический порошок. Пл. 1,87. При хранении не изменяется. При 100 °С теряет кристаллизационную воду.

10 или 15%-ный раствор. 100 или 150 *г* соли Мора растворяют в 500 *мл* воды, в которую добавлено 50 или 75 *мл* концентрированной серной кислоты, и разбавляют водой до 1 *л*.

При фотометрическом определении кремния в чугунах и сталях применяют 10%-ный раствор соли Мора в 10%-ной серной кислоте. 100 *г* соли Мора растворяют при нагревании в 400 *мл* воды с добавкой 10 *мл* концентрированной серной кислоты. Раствор фильтруют, добавляют еще 90 *мл* концентрированной серной кислоты и разбавляют водой до 1 *л*.

Соль Рейнеке


$NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] \cdot H_2O$ **Мол. вес 354,439**

Соль Рейнеке — красные кристаллы. При 100—120° С теряет воду, при дальнейшем нагревании разлагаются. Довольно хорошо растворима в воде, этаноле и эфире, образуя растворы красного цвета. В водном растворе соль постепенно разлагается, раствор синеет и выделяет цианистый водород.

1 *г* соли Рейнеке растворяют при нагревании (50—60° С) в 100 *мл* 5%-ной по объему соляной кислоты и раствор фильтруют.

Раствор применяют при определении меди.

Для приготовления соли Рейнеке 90 *г* роданида аммония нагревают в фарфоровой чашке, непрерывно перемешивая толстой стеклянной палочкой. Когда соль почти расплавилась, нагревание прекращают и тут же прибавляют небольшими порциями и при перемешивании 30 *г* тонкорастертого бихромата аммония. При этом происходит бурная реакция с выделением газов. Перемешивание продолжают и после прибавления всего бихромата аммония до получения густой массы.

Полученная смесь содержит бихромат аммония, соль Рейнеке и малорастворимую соль Морланда. Продукт реакции обрабатывают небольшими порциями воды при комнатной температуре; сначала отмывается избыток бихромата аммония, затем извлекается соль Рейнеке. Остаток выбрасывают.

В чашку добавляют 100—150 *мл* воды и растирают пестиком комки. Образовавшуюся кашицу переносят в фарфоровую воронку и отсасывают раствор. Остаток вместе с фильтром переносят обратно в чашку и повторяют выщелачивание со 100—150 *мл* воды. Этот процесс повторяют несколько раз. К отдельной порции промывной жидкости добавляют насыщенный раствор хлорида аммония. Если в растворе находится соль Рейнеке, то она выкристаллизуется в виде блестящих кристаллических чешуек. При отсутствии бихромата аммония окраска промывной жидкости из кирпично-оранжевой изменяется в малиново-красную.

Для извлечения соли Рейнеке осадок продолжают обрабатывать водой, как указано выше, каждый раз отсасывая раствор. Обработку осадка продолжают до тех пор, пока водная вытяжка не перестанет давать осадка соли Рейнеке от добавления насыщенного раствора хлорида аммония. Кристаллические чешуйки соли Рейнеке отфильтровывают на воронке для отсасывания, сушат на воздухе и хранят в банке с притертой пробкой.

Сурьмы (V) хлорид


$SbCl_5$ **Мол. вес 299,02**

Пятихлористая сурьма — бесцветная или слабо-желтоватая легкоподвижная жидкость. Пл. 2,39. Сильно дымит на воздухе. Затвердевает при —4° С, кипит при 140° С с частичным разложением на $SbCl_3$ и Cl_2. При хранении на воздухе притягивает влагу и затвердевает, образуя кристаллические гидраты $SbCl_5 \cdot 5H_2O$ и $SbCl_5 \cdot 4H_2O$. В вакууме способна перегоняться без разложения. Большим количеством воды разлагается.

Применяют 0,5%-ный раствор $SbCl_5$ в 4 *N* соляной кислоте.

Раствор можно приготовить добавлением насыщенного раствора бромата калия ($KBrO_3$) к горячему 0,5%-ному раствору хлорида сурьмы(III) в 4 *N* соляной кислоте до появления желтой окраски брома.

Хлорид сурьмы(III) — кристаллы, пл. 3,06. На воздухе энергично поглощает пары воды. Разлагается водой с образованием хлорокиси. Легко растворяется в соляной кислоте, в растворах винной кислоты и в органических растворителях. Сильно разъедает кожу.

Титан сернокислый закисный. Титан треххлористый

Применяется в качестве восстановителя при фотометрическом определении вольфрама роданидным методом.

а) 1,5 *г* TiO_2 сплавляют с 10 *г* $KHSO_4$ (или $K_2S_2O_7$). Плав выщелачивают 80 *мл* разбавленной 1 : 5 серной кислоты и доводят объем водой до 200 *мл*. Раствор фильтруют и вливают в колбу с амальгамированным цинком. При взбалтывании Ti^{4+} восстанавливается до Ti^{3+}.

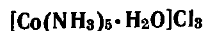
Амальгамированный цинк готовят нагреванием на песчаной бане металлической ртути и гранулированного металлического цинка в отношении 100 : 3 с разбавленной 1 : 10 серной кислотой и промыванием водой.

б) 1 *г* металлического титана растворяют в 60 *мл* соляной кислоты (1 : 1), раствор переводят в мерную колбу емк. 250 *мл* и разбавляют водой до метки.

Раствор должен иметь темно-фиолетовую окраску. Его хранят в капельницах, покрытых темным лаком.

в) 1 *мл* 15%-ного раствора трехлористого титана разбавляют соляной кислотой (1 : 1) до 15 *мл*. Готовят перед употреблением.

Хлорид розеокобальта


$[Co(NH_3)_5 \cdot H_2O]Cl_3$

12 *г* хлорида кобальта $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в 100 *мл* воды. Добавляют 100 *мл* концентрированного аммиака, перемешивают, закрывают колбу часовым стеклом и оставляют на 8 час. при температуре 50—60° С (но не выше), изредка перемешивая и контролируя температуру. Если образовался осадок гидроокиси кобальта (вследствие улетучивания аммиака), то его растворяют, добавляя аммиак. Оставляют на ночь при комнатной температуре. Снова нагревают до 50—70° С и постепенно разбавляют теплой водой (50° С) до 1 *л*. При разбавлении температура не должна быть ниже 50° С. Раствор охлаждают до комнатной температуры, добавляют концентрированную соляную кислоту до кислой реакции по лакмусу и еще 10—20 *мл* избытка, кипятят несколько минут и охлаждают раствор в проточной воде, что ускоряет выделение кристаллов хлорида розеокобальта. Осадок отфильтровывают, про-

мывают на фильтре 1%-ным раствором соляной кислоты и сушат при 100° С.

Применяют при фотометрическом определении вольфрама для приготовления имитирующей шкалы растворов.

2,7 *г* соли растворяют в 50 *мл* разбавленного аммиака 1 : 4, и полученный раствор разбавляют водой до 1 *л*.

1 *мл* раствора соответствует по окраске 0,1 *мг* W.

Хром хлористый

[двухлористый хром, хлорид хрома(II)]

$CrCl_2 \cdot 4H_2O$	Мол. вес 194,96
$CrCl_2$	Мол. вес 122,90

$CrCl_2 \cdot 4H_2O$ — прозрачные синие кристаллы. Хорошо растворяется в воде, образуя раствор синего цвета. Раствор энергично поглощает из воздуха кислород и окрашивается в зеленый цвет.

Растворы $CrCl_2$ применяются для восстановления урана, вольфрама, ванадия, молибдена и т. д.

а) Раствор $CrCl_2$ получают путем взбалтывания с цинковой амальгамой солянокислого 5%-ного раствора бихромата калия до получения темно-синего цвета раствора.

б) 20 *г* бихромата калия нагревают в фарфоровой чашке со 150 *мл* концентрированной соляной кислоты до полного восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного. Полученный раствор кипятят для удаления хлора, охлаждают, переносят в колбу и добавляют мелконарезанные стружки цинка. Колбу закрывают пробкой с клапаном Бунзена и оставляют стоять, пока раствор не станет светло-голубым.

в) Сильно солянокислый раствор $CrCl_3$ восстанавливают гранулированным цинком при взбалтывании в неплотно закрытом сосуде до появления чисто голубой окраски. Раствор быстро поглощает кислород из воздуха, поэтому его хранят в атмосфере азота или CO_2.

Для восстановления урана (VI) до урана (IV) можно пользоваться раствором $CrSO_4$. Для его приготовления растворяют 50 *г* сульфата трехвалентного хрома $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ в 1 *л* 3*N* раствора серной кислоты и восстанавливают металлическим кадмием или амальгамированным цинком.

К электролитическому кадмию или к амальгамированному цинку в стакан наливают немного раствора $Cr_2(SO_4)_3$ и взбалтывают в течение 10—15 мин. пока окраска раствора из зеленой не перейдет в голубую.

(О приготовлении электролитического кадмия см. на стр. 305, амальгамированного цинка — на стр. 307.)

Цинка окись

ZnO Мол. вес 81,37

Окись цинка — белый порошок с желтоватым оттенком. Пл. 5,42 (см. стр. 293). Нерастворима в воде, растворима в кислотах, в растворах щелочей и аммиака. Ядовита.

Суспензия окиси цинка. Ее применяют для отделения марганца от железа и других элементов.

Окись цинка (ч. д. а.) прокаливают при 800° С для удаления органических веществ и испытывают на содержание марганца.

25 *г* тонкоизмельченной окиси цинка растирают в ступке с 20—30 *мл* воды до густой консистенции, добавляют 70—80 *мл* воды и снова хорошо перемешивают до получения легко переливающейся массы. Полученную суспензию хранят в колбе, закрытой пробкой.

Аммиачный раствор окиси цинка. Применяют при определении фтора по методу Берцелиуса.

Осаждают гидроокись цинка из раствора хлорида цинка раствором щелочи, осадок отфильтровывают, промывают водой и растворяют в небольшом избытке аммиака. Раствор довольно долго сохраняется в хорошо закрытой склянке.

Органические реактивы

Акролеин

(акриловый альдегид)

$CH_2.CH.CHO$ Мол. вес 56,064

Акролеин — бесцветная жидкость с едким запахом. Сильно действует на слизистые оболочки глаз. Пл. 0,841. Легко воспламеняется.

Хорошо растворим в органических растворителях. Растворимость 40 *г* в 100 *мл* воды. При хранении полимеризуется в твердую стекловидную массу — дисакрил. Для стабилизации акролеина добавляют гидрохинон. На воздухе акролеин окисляется в акриловую кислоту $CH_2:CH.COOH$. Концентрация его в воздухе выше 70 *мг/м*^{3} является опасной для жизни.

Хранят акролеин в запаянных ампулах, которые вскрывают под тягой. Взвешивают в закрытом бюксе (по разности).

Применяют при осаждении цинка сероводородом по методу Э. А. Остроумова[1].

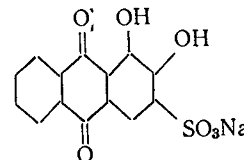
4 *г* акролеина растворяют в 100 *мл* воды, прибавляют 10 *мг* хингидрона и одну каплю концентрированной соляной кислоты для предотвращения полимеризации.

[1] Заводск. лабор., 6, 9 (1937).

Ализариновый красный S

(ализарин S, ализарисульфонат натрия, 1,2-диоксиантрахинон-3-сульфокислоты натриевая соль)

$C_{14}H_7O_7SNa \cdot H_2O$ Мол. вес 360,27



Ализарин S — оранжево-желтые иглы или порошок. Растворим в воде и этаноле при нагревании. Нерастворим в бензоле, бензине, хлороформе. Водные растворы окрашены в буровато-желтый цвет, аммиачные — в фиолетовый.

При добавлении соляной кислоты водные растворы ализарина становятся желтыми, а при добавлении едкого натра — сине-фиолетовыми. Кислотнощелочной индикатор с переходом окраски при pH 3,7—5,2 от желтой к буро-розовой.

При титриметрическом определении фтора раствором нитрата тория по Вилларду и Винтеру применяют в качестве индикатора раствор ализарина S в этаноле или раствор цирконий-ализаринового соединения.

Растворяют 1 *г* ализарина S в 100 *мл* этанола, раствор фильтруют и добавляют еще 150 *мл* этанола.

Раствор цирконийализаринового соединения готовят смешением трех объемов раствора 1 *г* $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ в 250 *мл* воды с двумя объемами этанольного раствора ализарина S непосредственно перед использованием. Раствор имеет фиолетово-красный цвет. В кислой среде при добавлении фторидов окраска переходит в желтую вследствие выделения ализаринсульфокислоты.

Алюминон

(аммонийная соль ауринтрикарбоновой кислоты)

$C_{22}H_{23}O_9N_3$ Мол. вес 473,44

Алюминон — коричнево-красный порошок, легко растворимый в воде с образованием красного раствора. Мало растворим в этаноле, даже при нагревании. Почти нерастворим в ацетоне. В ацетатном растворе с солями алюминия дает красное окрашивание или осадок.

0,1%-ный раствор. Применяют для фотометрического определения алюминия. 100 *мг* алюминона растворяют в 10 *мл* воды в мерной колбе емк. 100 *мл*. Прибавляют 7,5 *г* ацетата аммония, растворенного в 10 *мл* воды, предварительно нейтрализовав его по лакмусу аммиаком. Медленно, при непрерывном взбалтывании,

добавляют 5 *мл* насыщенного на холоду раствора сернистой кислоты, затем несколько капель разбавленного раствора аммиака до нейтральной реакции по лакмусу. Доводят объем до 100 *мл* и перемешивают. Раствор окрашен в слабый буро-желтый цвет. В хорошо закрытой склянке он сохраняется несколько недель. Время от времени добавляют свежеприготовленный раствор сернистой кислоты.

0,2%-ный раствор. Применяют для фотометрического определения магния.

0,2 *г* алюминона растворяют в 100 *мл* воды, нагревают до кипения и фильтруют. Раствор применяют на второй день.

Антраниловая кислота

(о-аминобензойная кислота)



Мол. вес 137,14

Антраниловая кислота — бесцветный или желтоватый кристаллический порошок. Растворимость — 0,35 *г* в 100 *мл* воды при 14° С, 10 *г* — при нагревании. Легко растворима в минеральных кислотах и щелочах; растворима в этаноле и эфире.

Чистая антраниловая кислота иногда бывает окрашена в светло-желтый или розовый цвет. Если кислота имеет коричневую окраску, то она загрязнена; ее очищают сначала кристаллизацией из воды, предварительно прокипятив раствор с животным углем, а затем кристаллизуют из этанола.

Раствор антранилата натрия. Применяют при осаждении цинка.

3 *г* антраниловой кислоты растворяют в 22 *мл* 1 *N* раствора едкого натра. Полученный раствор должен иметь слабокислую реакцию по лакмусовой бумажке. Если необходимо — добавляют немного антраниловой кислоты. Раствор разбавляют до объема 100 *мл* водой и фильтруют. Реактив должен быть бесцветным или слаборозовым.

При хранении в склянке из темного стекла с притертой пробкой реактив устойчив 2—3 недели. Если реактив становится желтым или коричневым, то его применять нельзя.

Арсеназо

Арсеназо — группа органических реагентов, получаемых сочетанием хромотроповой кислоты и различных замещенных фениларсоновой кислоты. Сильные окислители или восстановители разрушают реагенты. Водные растворы реагентов устойчивы неограниченное время.

Арсеназо I $C_{16}H_{11}O_{11}N_2S_2AsNa_2$ (мол. вес 592,29) — темно-коричневый кристаллический порошок. Растворим в воде. Окраска

раствора в кислой среде красно-розовая, в щелочной — синевато-розовая. Раствор в концентрированной серной кислоте имеет розовый цвет. Не растворим в этаноле и других органических растворителях.

0,005%-ный раствор. Применяют при фотометрическом определении ряда элементов.

10 *мг* арсеназо I растворяют в 200 *мл* дважды перегнанной воды.

0,01%-ный раствор. Применяют при фотометрическом определении некоторых элементов (например циркония).

100 *мг* арсеназо I и 0,048 безводного Na_2CO_3 растворяют в воде в мерной колбе емк. 100 *мл*.

Арсеназо II $C_{32}H_{20}O_{22}N_4S_4As_2Na_4$ (мол. вес 1182,56) — почти черный кристаллический порошок. Окраска растворов арсеназо II такая же, как и растворов арсеназо I.

0,1%-ный водный раствор применяют для фотометрического определения тория и других элементов.

Арсеназо III $C_{22}H_{18}O_{14}N_4S_2As_2Na_2$ (мол. вес 822,27) — черный кристаллический порошок. Растворим в воде. В кислой среде растворы окрашены в темно-розовый цвет, в щелочной среде в синий. Растворы комплексов с ионами металлов зеленого цвета.

0,1%-ный водный раствор. Применяют для фотометрического определения тория и других элементов.

Аскорбиновая кислота

(витамин С)



Мол. вес 176,12

Аскорбиновая кислота — белое кристаллическое вещество. Т. пл. 190—192° С (с разложением). Хорошо растворима в воде, хуже — в этаноле. Обладает восстановительными свойствами. Растворы сохраняются 2—3 недели в капельнице из темного стекла. Лучше применять свежеприготовленные растворы (см. стр. 194).

Применяют при фотометрическом определении алюминия. 5%-ный водный раствор.

Бензидин

(4,4-диаминодифенил)



Мол. вес 184,24

Бензидин — бесцветные или слегка желтоватые блестящие кристаллы, темнеющие на свету и на воздухе. Плохо растворим в воде и этаноле, лучше — в абсолютированном эфире. Растворяется в уксусной и разбавленной соляной кислотах. При температуре

ниже 60° С из водных растворов кристаллизуется с одной молекулой воды. Образует соли с минеральными кислотами.

Обладает канцерогенным действием. Предельно допустимая концентрация в воздухе — 0,001 *мг/л*.

0,5%-ный раствор в концентрированной фосфорной кислоте. Применяют при фотометрическом определении ванадия (растворяют при нагревании).

1%-ный раствор. Применяют при комплексометрическом методе определения алюминия в качестве индикатора (в присутствии $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$).

1 *г* бензидина растворяют в 100 *мл* ледяной уксусной кислоты. Если раствор мутный, его фильтруют.

α-Бензоиноксим

(купрон)



$C_6H_5CH(OH)C(:NOH)C_6H_5$ Мол. вес 227,265

α-Бензоиноксим — белый кристаллический порошок, постепенно темнеющий на свету. Т. пл. 151—152° С. Мало растворим в воде. Растворим в этаноле и в растворах аммиака.

2%-ный раствор в этаноле. Применяют для весового определения молибдена.

Бериллон II ИРЕА



$C_{20}H_{10}O_{15}N_2S_4Na_4 \cdot 4H_2O$ Мол. вес 810,58

Бериллон II ИРЕА — черно-коричневый порошок. Растворим в воде, ацетоне и этаноле. Нерастворим в хлороформе, четыреххлористом углероде и бензоле.

Водный раствор темно-красного цвета с фиолетовым оттенком. В 0,5 *N* растворе HCl бериллон приобретает красно-фиолетовую окраску, в более концентрированной HCl (пл. 1,12) появляется бурая окраска и выпадает осадок. В 0,1 *N* растворе NaOH окраска бериллона фиолетовая.

0,02%-ный водный раствор. Применяют для фотометрического определения бериллия.

Бензойнокислый аммоний

(бензоат аммония)



$C_6H_5.COONH_4$ Мол. вес 139,15

Бензоат аммония — белое кристаллическое вещество. Пл. 1,26. Возгоняется при 160° С. Плавится при 198° С (с разложением).

Растворимость в 100 *мл* воды: 19,6 *г* при 14,5° С; 83,3 *г* при 100° С. Растворим также в этаноле и эфире.

10%-ный раствор. Применяют для осаждения алюминия. Его можно приготовить из бензойной кислоты и аммиака.

К 10 *г* бензойной кислоты прибавляют 100 *мл* горячей воды и по каплям концентрированный аммиак до полного растворения кислоты. Раствор охлаждают. Если после охлаждения образуется осадок бензойной кислоты, то добавляют еще несколько капель аммиака до ее полного растворения.

Бензойнокислый натрий

(бензоат натрия)



C_6H_5COONa Мол. вес 144,11

Бензоат натрия — белое кристаллическое вещество или белая аморфная масса. Хорошо растворим в воде. Мало растворим в этаноле.

10%-ный водный раствор. Применяют при фотометрическом определении магния титановым желтым.

Раствор можно приготовить из бензойной кислоты и едкого натра. К 100 *г* бензойной кислоты приливают 1 *л* горячей воды и 20%-ный раствор NaOH до полного растворения бензойной кислоты.

Виннокислый кислый натрий

(битартрат натрия)



$NaHC_4H_4O_6 \cdot H_2O$ Мол. вес 190,08

Битартрат натрия — прозрачные ромбические призмы. Растворим в холодной (10%) и горячей (36%) воде.

0,5 *N* раствор. Применяют для осаждения калия. 96 *г* кристаллической соли растворяют в воде и разбавляют до 1 *л*. Для консервирования раствора добавляют несколько капель раствора $HgCl_2$ (см. стр. 74.)

Раствор можно приготовить из винной кислоты (COOH.CH(OH).CH(OH).COOH) и среднего тартрата натрия $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$. 30 *г* винной кислоты и 45 *г* тартрата натрия растворяют в воде и разбавляют до 1 *л*.

Гематоксилин



$C_{16}H_{14}O_6 \cdot 3H_2O$ Мол. вес 356,33

Гематоксилин — бесцветные или слабо-желтоватые кристаллы. Краснеет на свету. При 100—120° С плавится в кристаллизационной воде. Мало растворим в холодной воде, лучше растворяется при нагревании. Растворы при стоянии темнеют. Мало растворим в эфире. Растворим в этаноле при нагревании. Растворим в растворах щелочей, аммиака и тетрабората. В щелочных растворах окис-

ляется кислородом воздуха в окрашенный гематеин, обладающий индикаторными свойствами. Область перехода окраски при pH 5,0—6,0 от желтой к фиолетовой.

0,1%-ный раствор применяют при фотометрическом определении олова.

К 0,1 *г* гематоксилина в мерной колбе емк. 100 *мл* прибавляют 15 *мл* этанола и подогревают, опустив колбу в стакан с горячей водой. После полного растворения раствор доводят водой до метки и перемешивают. Хранят раствор в темном месте не более трех суток.

Гидрохинон

(1,4-диоксибензол)

$C_6H_4(OH)_2$ Мол. вес 110,11

Гидрохинон — бесцветные или светло-серые кристаллы. Пл. 1,358.

В 100 *мл* воды растворяется 6 *г* гидрохинона при 15° С. Водные растворы на воздухе буреют вследствие окисления, в щелочной среде окисление усиливается. Растворим в этаноле и эфире. Плохо растворим в бензоле.

Гидрохинон вызывает заболевание глаз.

10%-ный раствор. Применяют при фотометрическом определении титана.

10 *г* гидрохинона растворяют в 80 *мл* концентрированной серной кислоты и доводят объем ею же до 100 *мл*. Если необходимо, то раствор фильтруют через стеклянный фильтр.

Растворение ведут на холоду в стеклянном стакане при размешивании стеклянной палочкой. Раствор сохраняют не более двух дней.

1%-ный раствор. 1 *г* гидрохинона растворяют в 100 *мл* буферной смеси, состоящей из 65 *мл* 0,1*М* раствора уксусной кислоты и 35 *мл* 0,1*М* раствора ацетата натрия. pH буферной смеси ~4,5.

Готовят раствор непосредственно перед использованием и хранят на льду. Если появилась бурая окраска, то раствор уже непригоден.

n-Диметиламинофенилфлуорон

[диметилфлуорон; 2,6,7-триокси-9-(4'-диметиламинофенил)-3-флуорон]

$C_{21}H_{17}O_5N$ Мол. вес 363,37

Диметилфлуорон — кирпично-красные кристаллы с зеленоватым оттенком. Нерастворим в воде, растворим в подкисленном этаноле. Кислый этанольный раствор темно-красного цвета. Окраска сильно кислых растворов — желтая, щелочных — малиновая.

0,05%-ный этанольный раствор. Применяют для фотометрического определения тантала. 50 *мг* реагента растирают в небольшом стаканчике с 0,5 *мл* 6 *N* соляной кислоты. Приливают 50 *мл* 96%-ного этанола и нагревают до 60° С. Раствор фильтруют через сухой фильтр в мерную колбу емк. 100 *мл* и промывают фильтр этанолом до наполнения колбы до метки. В темноте раствор сохраняется 6 мес.

Диметилфлуорон можно получить из пирогаллола А (см. стр. 100) и *п*-диметиламинобензальдегида. 20,16 *г* пирогаллола А (триацетилоксигидрохинона) растворяют при нагревании в смеси 120 *мл* 96%-ного этилового спирта и 120 *мл* воды. Горячий раствор фильтруют и добавляют к фильтрату 16 *мл* концентрированной серной кислоты.

Добавляют к раствору, нагретому до кипения, 4,92 *г* *n*-диметиламинобензальдегида (бледно-желтые листочки) и оставляют стоять в закрытой колбе при комнатной температуре на 3—4 недели.

Выпавшие красные кристаллы с зеленоватым оттенком отфильтровывают с отсасыванием на воронке Бюхнера и быстро промывают 3 *мл* водно-этанольной смеси (1 : 1).

Фильтрат оставляют стоять для выделения новой порции диметилфлуорона.

Вещество переводят из воронки в стакан и добавляют к нему 80 *мл* горячей (80° С) воды, перемешивают, фильтруют с отсасыванием, промывают на фильтре горячей водой (80° С) до получения совершенно бесцветной промывной жидкости. Препарат высушивают на воздухе.

Диметилглиоксим

(диацетилдиоксим, реактив Чугаева)

$CH_3.C(NOH).C(NOH).CH_3$ Мол. вес 116,12

Диметилглиоксим — белый или желтоватый кристаллический порошок.

Растворимость диметилглиоксима в 100 *мл* воды: 0,05 *г* при 25° С; 0,93 *г* при 100° С, легко растворим в этаноле, эфире и в растворах щелочей.

Растворы диметилглиоксима применяют для осаждения никеля.

1%-ный этанольный раствор. 10 *г* диметилглиоксима растирают в ступке с 20 *мл* этилового спирта, затем добавляют спирт до 1 *л*.

1%-ный аммиачный раствор. 10 *г* диметилглиоксима растирают в ступке с небольшим количеством разбавленного аммиака 13 : 7 (~17% NH_3), а затем добавляют такой же аммиак до 1 *л*.

1%-ный раствор в 5%-ной щелочи. 10 *г* диметилглиоксима растирают в ступке с небольшим количеством 5%-ного раствора щелочи и доводят объем до 1 *л* таким же раствором щелочи.

0,5%-ный водный раствор. 5 *г* диметилглиоксима смачивают небольшим количеством этилового или метилового спирта, растирают в ступке и растворяют в 1 *л* воды при нагревании.

Аммиачный раствор диметилглиоксима сохраняется 10 дней, этанольный — неограниченно долго.

α,α′-Дипиридил

(2,2′-дипиридил)

$C_{10}H_8N_2$ **Мол. вес 156,19**

α,α′-Дипиридил — белый или желтовато-розовый кристаллический порошок. Т. пл. 69,5° С.

Растворимость α, α′-дипиридила в 100 *мл* воды — 0,5 *г*; хорошо растворим в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле и хлороформе.

0,5%-ный раствор. Применяют при фотометрическом определении железа.

0,5 *г* реагента растворяют при нагревании в нескольких миллилитрах воды, подкисленной пятью каплями 2*N* раствора H_2SO_4. Раствор разбавляют до 100 *мл* водой и хранят в склянке, покрытой внутри парафином, или в сосуде из полиэтилена. Если раствор хранят в непарафинированной склянке, то с течением времени он окрашивается в красный цвет вследствие появления в растворе следов железа(II), вымываемого из стекла.

Дитизон

(дифенилтиокарбазон)

$C_6H_5N:N.C(:S).NH.NH.C_6H_5$ **Мол. вес 256,33**

Дитизон — мелкокристаллический порошок сине-черного цвета. Нерастворим в воде; мало растворим в этаноле и диэтиловом эфире, растворим в серной кислоте, щелочах и карбонатах щелочных металлов с быстро изменяющимся темно-красным окрашиванием. Растворим в хлороформе, а также в четыреххлористом углероде; растворы дитизона в этих растворителях имеют зеленый цвет.

0,02%-ный раствор в хлороформе. Применяют при фотометрическом определении цинка.

0,02 *г* дитизона растворяют в 20 *мл* хлороформа. Раствор дитизона необходимо очищать. Для этого раствор дитизона переводят в делительную воронку на 600 *мл* и приливают 200 *мл* 2%-ного

(по объему) раствора аммиака, энергично взбалтывают; при этом дитизон переходит в водный слой, а хлороформ сливают и отбрасывают. Приливают еще 5 *мл* хлороформа, снова перемешивают и сливают хлороформ. Такую промывку хлороформом продолжают до тех пор, пока не прекратится окрашивание хлороформа в красный цвет. К водному раствору приливают 50 *мл* чистого хлороформа, 4 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и избыток ее по каплям до слабокислой реакции и хорошо перемешивают. Дитизон переходит в хлороформ. Хлороформенный раствор промывают два раза водой, сливают в мерную колбу на 100 *мл* и доливают хлороформ до метки. Раствор годен к употреблению в течение недели.

При фотометрическом определении висмута 25 *мг* дитизона растворяют в 1 *л* перегнанного хлороформа. Раствор рекомендуется хранить в темноте, в холодном месте, лучше на льду.

0,04%-ный раствор в четыреххлористом углероде (запасной). 0,04 *г* дитизона растворяют в 50 *мл* четыреххлористого углерода в делительной воронке на 600 *мл*. Приливают 200 *мл* воды и 2 *мл* концентрированного аммиака, встряхивают несколько секунд. Дитизон переходит в водно-аммиачный раствор; в четыреххлористом углероде остаются продукты окисления дитизона. К водно-аммиачному раствору дитизона добавляют 100 *мл* четыреххлористого углерода и перегнанную соляную кислоту (разбавленную 1 : 1) до слабокислой реакции и сильно встряхивают. При этом дитизон переходит обратно в слой четыреххлористого углерода и окрашивает его в зеленый цвет, а водный слой остается бесцветным. Раствор дитизона следует отделить от кислоты, промыть 2—3 раза водой и профильтровать через вату. Раствор дитизона сохраняют в темной склянке в прохладном месте.

0,002%-ный раствор. Применяют при фотометрическом определении цинка.

5 *мл* 0,04%-ного раствора дитизона разбавляют в мерной колбе до 100 *мл* перегнанным четыреххлористым углеродом. Готовят в день использования и хранят в темной посуде.

0,01%-ный раствор в четыреххлористом углероде. Применяют при хроматометрическом определении цинка.

10 *мг* дитизона растворяют в 100 *мл* четыреххлористого углерода.

0,005%-ный раствор. Применяют при фотометрическом определении кадмия. 5 *мг* дитизона растворяют в 100 *мл* четыреххлористого углерода.

0,001%-ный раствор дитизона готовят непосредственно перед употреблением разбавлением 0,005%-ного раствора четыреххлористым углеродом.

При взбалтывании 1 *мл* этого раствора с 10 *мл* дважды перегнанной воды и 2—3 *мл* 25%-ного раствора NaOH слой четыреххлористого углерода должен стать бесцветным.

Дифенилкарбазид

(1,5-дифенилкарбогидразид)

$C_6H_5.NH.NH.C(:O).NH.NH.C_6H_5$ Мол. вес 242,28

Дифенилкарбазид — почти бесцветные или розоватые кристаллы. Очень мало растворим даже в горячей воде. Нерастворим в диэтиловом эфире и хлороформе. Растворим в этаноле, ацетоне и в ледяной уксусной кислоте.

0,1%-ный раствор. 0,1 *г* дифенилкарбазида растворяют на холоду в 10 *мл* чистой ледяной уксусной кислоты и приливают 90 *мл* этилового спирта. Раствор хранят в склянке из темного стекла. Обычно применяют свежеприготовленный раствор. 0,1%-ный раствор иногда готовят растворением 0,1 *г* дифенилкарбазида в 10 *мл* этилового спирта и доведением объема водой до 100 *мл* или растворением 0,1 *г* реагента в 100 *мл* ацетона, смешанного с водой (1 : 1).

0,25%-ный раствор. Готовят растворением 0,25 *г* реагента в 100 *мл* смеси ацетона с водой (1 : 1).

0,15%-ный этанольный раствор. К 0,15 *г* дифенилкарбазида в мерной колбе емк. 100 *мл*, добавляют 15 *мл* этилового спирта, оставляют стоять 5 мин., затем слегка подогревают и разбавляют этанолом до метки.

После растворения реагента в 15 *мл* этанола раствор можно довести до 100 *мл* водой.

Растворы дифенилкарбазида бесцветны или слегка розоваты. Дифенилкарбазид окисляется кислородом воздуха до дифенилкарбазона (см. ниже), и этанольный раствор его приобретает вишнево-красную окраску.

Растворы дифенилкарбазида применяют при меркурометрическом определении хлоридов и фотометрическом определении хрома.

Растворы для фотометрических определений пригодны не более 1—2 дней. Растворы розовато-коричневого цвета не пригодны.

Дифенилкарбазон

$C_6H_5.NH.NH.C(:O).N:N.C_6H_5$ Мол. вес 240,27

Дифенилкарбазон — оранжево-красный кристаллический порошок. Нерастворим в воде; растворим с оранжевой окраской в этаноле, хлороформе и бензоле.

1%-ный этанольный раствор. Применяют при фотометрическом определении ртути. Можно готовить из дифенилкарбазида.

1 *г* дифенилкарбазида растворяют в 10 *мл* 70%-ной уксусной кислоты, затем прибавляют 1 *мл* 30%-ной перекиси водорода и нагревают раствор до интенсивной вишнево-красной окраски. После этого раствор охлаждают и осторожно при размешивании вливают в 100 *мл* холодной воды. При этом выпадает оранжевый осадок дифенилкарбазона; его отфильтровывают через стеклянный фильтр, промывают водой и растворяют в 100 *мл* этанола. Хранят в склянках из темного стекла. Раствор имеет вишнево-красный цвет.

Диэтилдитиокарбаминат натрия

$(C_2H_5)_2N.C(:S)SNa \cdot 3H_2O$ Мол. вес 225,31

Диэтилдитиокарбаминат натрия — белый кристаллический порошок. Легко растворим в воде. С ионами меди в аммиачной среде дает осадок или коллоидный раствор бурого цвета.

0,5%-ный водный раствор. Применяют для фотометрического определения меди.

Диэтилдитиофосфат никеля

$[(C_2H_5O)_2P(:S)S]_2Ni$ Мол. вес 429,15

Диэтилдитиофосфат никеля — кристаллы фиолетового цвета. Т. пл. 104—105° С. Хорошо растворим в большинстве органических растворителей (бензоле, хлороформе, диэтиловом эфире), умеренно — в воде, относительно мало — в ледяной уксусной кислоте на холоду, но хорошо — при нагревании. Образует с ионами многих элементов группы сероводорода малорастворимые соединения постоянного состава.

Насыщенный водный раствор. К диэтилдитиофосфату никеля прибавляют дистиллированную воду и оставляют стоять на 12 час., время от времени встряхивая. Растворение идет обычно медленно. Концентрация насыщенного раствора — около 0,06 *мол/л*. Раствор имеет зеленый цвет. Применяют его для обнаружения молибдена, фотометрического определения следов меди, висмута, палладия, для отделения кадмия от цинка, для определения свинца в присутствии бария, кальция, цинка и т. д.

Желатин

Желатин — бесцветные или слегка желтоватые, просвечивающиеся листочки без запаха и вкуса. Разбухает в холодной воде, поглощая ее в 5—10 раз больше своего веса.

Растворим в горячей воде (по охлаждении образуется студень), в уксусной кислоте, на холоду — в щелочах. При нагревании щелочные растворы быстро разлагаются. Нерастворим в несмешивающихся с водой органических растворителях. Водные растворы имеют слабокислую реакцию.

1%-ный раствор. а) 1 *г* желатина растворяют в 100 *мл* нагретой до 70° С воды при перемешивании. Применяют только свежеприготовленные растворы.

б) При определении двуокиси кремния (для коагуляции кремневой кислоты) раствор желатина готовят следующим образом: 1 *г* желатина всыпают в стакан емк. 150 *мл*, содержащий 30—40 *мл* воды так, чтобы листочки желатина не попадали на стенки стакана. Дают раствору постоять при комнатной температуре 1—2 часа, время от времени перемешивая его стеклянной палочкой. Добавляют 0,05 *г* салициловой кислоты для консервации и, опустив стакан в горячую воду, нагревают, помешивая палочкой, до полного растворения желатина, после этого разбавляют раствор холодной водой до 100 *мл*.

Если раствор при взбалтывании не образует устойчивой пены, то он не пригоден.

Инвертный сахар

Раствор применяют вместо маннита при титриметрическом определении бора. Для получения инвертного сахара используют сахар рафинад или сахарозу.

Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ (мол. вес 342,30) — бесцветные кристаллы или белый кристаллический порошок сладкого вкуса. Растворимость сахарозы в 100 *мл* воды: 199 *г* при 12,5°, 245 *г* при 45° и 500 *г* при 100° С. Мало растворима в этаноле, нерастворима в эфире и хлороформе; не восстанавливает реактив Фелинга.

600 *г* сахара рафинада или сахарозы растворяют в 200 *мл* свежепрокипяченной воды (для удаления CO_2) при осторожном нагревании и перемешивании до полного просветления раствора. Горячий раствор фильтруют через стеклянный фильтр или стеклянную вату, нагревают почти до кипения и прибавляют 5 *мл* 3 *N* серной кислоты, 1—2 мин. сильно взбалтывают и приливают 300 *мл* воды, в которую добавлено 5 *мл* 3 *N* едкого натра, свободного от карбонатов. Раствор хорошо перемешивают и по охлаждении проверяют реакцию по феноловому красному. Реакция раствора должна быть нейтральной.

Раствор содержит ~55% инвертного сахара.

Купферон

(аммонийная соль нитрозофенилгидроксиламина)

$C_6H_5N(NO)(ONH_4)$ Мол. вес 155,16

Купферон — белые или слегка буроватые блестящие чешуйки со сладковатым вкусом. При длительном хранении препарат приобретает более темную окраску, так как медленно разлагается.

Хорошо растворим в воде, бензоле, этаноле и эфире. При нагревании разлагается с частичным образованием нитробензола. Потемневший препарат практически еще пригоден для аналитических работ. Имеющиеся в продаже препараты содержат 95% купферона.

Реактив хранят в банках темного стекла с притертой пробкой. Внутрь банки помещают немного карбоната аммония, завернутого в фильтровальную бумагу. Хранят в прохладном месте.

3—6%-ный раствор. Применяют при весовом определении ряда элементов.

30—60 *г* купферона растворяют в 1 *л* воды без подогревания и тут же фильтруют. Раствор пригоден для употребления в течение не более 2 дней.

Купфероновая промывная жидкость — 0,15%-ный раствор купферона в разбавленной 1 : 9 соляной кислоте.

Для повышения устойчивости растворов купферона прибавляют 0,05 *г* фенацетина (n-$C_2H_5O.C_6H_4.NHCOCH_3$) на 100 *мл* раствора. Раствор, содержащий фенацетин, практически не изменяется в течение 20 дней и мало изменяется за 30 дней, даже на солнечном свету.

Очистка купферона. В колбе емк. 250—300 *мл* нагревают 120 *мл* воды до 60° С. В нагретую воду вносят при размешивании 30 *г* растертого в порошок купферона и дают ему полностью раствориться. Затем вносят 2 *г* (молотого) активированного угля марки КАД, размешивают в течение 10—15 мин. и фильтруют через воронку Бюхнера с обогревом. Фильтрат охлаждают до 15—20° С, а затем до 0° С и оставляют стоять на ночь.

Выделившиеся кристаллы купферона отфильтровывают с отсасыванием на воронке со стеклянным пористым дном № 4, промывают 10 *мл* этанола, затем 10 *мл* эфира и сушат на воздухе сутки. Выход — около 75% от взятого количества купферона.

Лимоннокислый аммоний трехзамещенный

(цитрат аммония)

$(NH_4)_3C_6H_5O_7$ Мол. вес 243,22

Цитрат аммония — белое кристаллическое вещество.

30%-ный раствор. Применяют при потенциометрическом определении кобальта. а) 300 *г* трехзамещенного цитрата аммония растворяют в 700 *мл* воды и раствор фильтруют.

б) 300 *г* кристаллической лимонной кислоты ($H_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$, мол. вес 210,15) постепенно при помешивании всыпают в 330 *мл* концентрированного аммиака, разбавляют водой до 1 *л* и фильтруют. Реакция раствора по лакмусу или фенолфталеину должна быть нейтральной. При проведении реакции нейтрализации происходит разогревание и часть аммиака может улетучиться. Поэтому,

после того как будет прибавлена вся кислота, контролируют реакцию раствора и, если нужно, то добавляют аммиак.

в) 300 *г* однозамещенного цитрата аммония растворяют в смеси 216 *мл* концентрированного аммиака и 120 *мл* воды, по охлаждении разбавляют водой до 1 *л* и раствор фильтруют. Реакцию раствора устанавливают по лакмусу или фенолфталеину, как описано выше.

г) 324 *г* двухзамещенного цитрата аммония растворяют в смеси 104 *мл* концентрированного аммиака и 240 *мл* воды, разбавляют водой до 1 *л* и раствор фильтруют. Реакция раствора должна быть нейтральной.

50%-ный раствор. Применяют при полярографическом определении кадмия. 500 *г* трехзамещенного цитрата аммония растворяют в 500 *мл* воды.

10%-ный раствор. Применяют при фотометрическом определении свинца. Раствор очищают от свинца и других элементов встряхиванием с раствором дитизона в четыреххлористом углероде. К 300 *мл* раствора цитрата аммония добавляют по каплям концентрированный аммиак до щелочной реакции по феноловому красному. Раствор переводят в делительную воронку и встряхивают последовательно с отдельными порциями (по 10 *мл*) 0,01%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде до тех пор, пока последняя порция дитизона не будет иметь чисто зеленый цвет.

Избыток дитизона экстрагируют последовательно несколькими порциями хлороформа.

Лимоннокислый натрий трехзамещенный

(цитрат натрия)

$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5,5H_2O$ **Мол. вес 357,17**

Цитрат натрия — белое кристаллическое вещество.

10%-ный водный раствор. Применяют при фотометрическом определении кадмия. Для очистки раствора от тяжелых металлов к 100 *мл* его добавляют несколько капель концентрированного аммиака и взбалтывают несколько раз с небольшими порциями 0,01—0,02%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде до тех пор, пока последняя порция будет окрашена только в очень бледный розовый цвет.

Магнезон ИРЕА

$C_{16}H_{10}O_5N_2SClNa \cdot H_2O$ **Мол. вес 418,89**

Магнезон — мелкокристаллический коричнево-красный порошок. Мало растворим в воде, этиловом и изоамиловом спиртах, а также в ацетоне. Не растворим в хлороформе, бензоле, толуоле и эфире.

0,01%-ный раствор в ацетоне. Применяют для фотометрического определения магния. Раствор окрашен в оранжевый цвет. Ацетоновый раствор реактива устойчив не менее двух месяцев. Водный 0,01%-ный раствор окрашен в ярко-красный цвет. В щелочной среде раствор магнезона ИРЕА окрашен в синий цвет.

Магний определяют при pH 9,8—11,2, окраска раствора изменяется от сине-фиолетовой до ярко-красной, в зависимости от количества Mg^{2+} в растворе.

Маннит

$CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH$ **Мол. вес 182,17**

Маннит — белые кристаллы сладкого вкуса. Пл. 1,489.

Растворимость маннита в воде — 13 *г* при 14° С; хорошо растворим в горячей воде. Не растворим в эфире.

Раствор маннита применяют при титриметрическом определении бора и германия. Его можно заменить раствором инвертного сахара (см. стр. 92). Кроме того, растворы маннита применяют в полярографии для создания фона.

10%-ный раствор. 100 *г* маннита растворяют в 700—800 *мл* воды, если нужно — фильтруют. Добавляют 1 *мл* раствора фенолового красного. Если реакция раствора кислая (желтый цвет), то прибавляют 0,1 *N* раствор щелочи до перехода окраски в красную. Если раствор щелочной, то прибавляют 0,1 *N* раствор соляной кислоты до перехода окраски в желтую и затем добавляют щелочь до получения красного окрашивания. Переход цвета от желтого к красному должен происходить от прибавления не более двух — трех капель 0,1 *N* раствора щелочи. Затем раствор разбавляют водой до 1 *л*.

Муравьинокислый аммоний

(формиат аммония)

$HCOONH_4$ **Мол. вес 63,06**

1) Раствор формиата аммония, применяемый при осаждении цинка в виде сульфида в присутствии железа, готовят из муравьиной кислоты и аммиака:

а) к 100—150 *мл* муравьиной кислоты (пл. 1,15) прибавляют аммиак до появления слабого запаха, а затем вновь слегка подкисляют муравьиной кислотой;

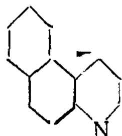
б) 200 *мл* муравьиной кислоты смешивают с 300 *мл* концентрированного аммиака и разбавляют водой до 1 *л*.

2) При объемном определении цинка ртутно-родановым методом применяют смесь муравьиной кислоты и аммиака. Для ее приготовления смешивают 200 *мл* муравьиной кислоты с 30 *мл* концентрированного аммиака и разбавляют водою до 1 *л*.

β-Нафтохинолин

(5,6-бензохинолин, нафтин)

$C_{13}H_9N$ Мол. вес 179,22



β-Нафтохинолин — белые мелкие листочки, мало растворимые в воде, хорошо растворимые в этаноле, эфире, бензоле и в разбавленных минеральных кислотах.

2,5%-ный раствор готовят растворением в 0,5 *N* серной кислоте. Применяют при осаждении кадмия.

13,6 *мл* концентрированной серной кислоты вливают в 500—600 *мл* воды, перемешивают и доводят водой до 1 *л*. В 100 *мл* этой кислоты растворяют 2,5 *г* β-нафтохинолина.

2%-ный раствор. 2 *г* реактива всыпают в 100 *мл* воды и прибавляют по каплям концентрированную серную кислоту при энергичном перемешивании до полного растворения β-нафтохинолина. Раствор фильтруют и хранят в закрытой склянке.

α-Нитрозо-β-нафтол

(реактив Ильинского)

$C_{10}H_6(OH)(NO)$ Мол. вес 173,17

α-Нитрозо-β-нафтол — оранжево-бурые кристаллы или порошок.

Растворимость в 100 *мл* воды: 0,1 *г* при 20° С. Легко растворим в этаноле при нагревании, с образованием раствора буровато-желтой окраски, а также в эфире, бензоле, ледяной уксусной кислоте и в растворах щелочей.

2%-ный раствор. Применяют для количественного осаждения кобальта.

2 *г* реактива смачивают 1—2 *мл* ледяной уксусной кислоты и растирают в ступке. Затем смесь помещают в коническую колбу емк. 250 *мл* и растворяют 50 *мл* ледяной уксусной кислоты при перемешивании. После растворения прибавляют 50 *мл* горячей воды, хорошо взбалтывают в течение 5 мин. и раствор фильтруют.

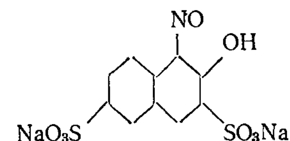
а) Для определения кобальта фотометрическим методом 0,1 *г* α-нитрозо-β-нафтола растворяют при нагревании в 100 мл воды, к которой добавлено 10 *мл* 5%-ного раствора щелочи. Раствор фильтруют и разбавляют водой до 1 *л*.

б) 0,25 *г* α-нитрозо-β-нафтола растворяют в 50 *мл* воды, к которой прибавлено 2,5 *мл* 10%-ного раствора едкого натра, затем кипятят несколько минут, охлаждают, фильтруют, собирают фильтрат в мерную колбу емк. 500 *мл* и доводят водой до метки.

Нитрозо-R-соль

(1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота, динатриевая соль)

$C_{10}H_5O_8NS_2Na_2$ Мол. вес 377,26



Нитрозо-R-соль — золотисто-желтые кристаллы. Плохо растворима в холодной воде (2,5 *г* в 100 *мл*), лучше — в горячей (10 *г* в 100 *мл*). Легко растворима в метиловом и этиловом спиртах. Нейтральные и подкисленные растворы имеют светло-желтую окраску, щелочные — оранжевую.

0,1%-ный раствор. Применяют для фотометрического определения кобальта. Готовят растворением 0,1 *г* нитрозо-Р-соли в 100 *мл* воды.

Раствор сохраняется в склянке из темного стекла с притерной пробкой в течение года.

Нитрон

$C_6H_5NCH : (NC_6H_5)_2 : C : N(C_{20}H_{16}N_4)$ Мол. вес 312,38

Нитрон — желтоватые листочки или порошок. Нерастворим в воде. Мало растворим в эфире. Растворяется в горячем этаноле и ацетоне. Хорошо растворим в бензоле, хлороформе, этилацетате и разбавленных кислотах (кроме HNO_3 и $HClO_4$). Этанольные растворы на свету краснеют вследствие разложения. Нитрон является сильным основанием, образует устойчивые соли даже с угольной кислотой.

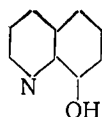
5%-ный раствор ацетата нитрона. Применяют для весового определения перренат-, нитрат- и перхлорат- ионов.

5 *г* нитрона смешивают с 3 *мл* ледяной уксусной кислоты и все растворяют в 100 *мл* воды. Раствор фильтруют через стеклянную фильтрующую воронку. Хранят в темной склянке.

8-Оксихинолин

(оксин)

C_9H_7ON Мол. вес 145,16



8-Оксихинолин — слегка желтоватые, почти белые кристаллы или кристаллический порошок с характерным запахом.

Почти нерастворим в воде и эфире; хорошо растворим в этаноле, ацетоне, хлороформе, бензоле и в разбавленных растворах минеральных кислот и щелочей. Щелочные растворы 8-оксихинолина имеют желтую окраску. Летуч с водяным паром.

8-Оксихинолин перекристаллизовывают из петролейного эфира.

5%-ный раствор. а) 50 *г* 8-оксихинолина растворяют в 1 *л* 2 *N* уксусной кислоты. Навеску реагента растирают в ступке с небольшим количеством 2 *N* раствора уксусной кислоты, затем прибавляют остальное количество кислоты. Если необходимо — слабо нагревают и фильтруют. Раствор хранят в склянке темного стекла; устойчив в течение 15—20 дней.

б) 50 *г* 8-оксихинолина растворяют в 100 *мл* 70%-ной уксусной кислоты и разбавляют водой до 1 *л*.

В склянке темного стекла раствор можно хранить 15—20 дней.

Пирогаллол

(пирогалловая кислота; 1,2,3-триоксибензол)

$C_6H_3(OH)_3$ Мол. вес 126,11

Пирогаллол — белые кристаллы без запаха; на воздухе и на свету темнеют. При медленном нагревании сублимируется без разложения. Хорошо растворим в воде, хуже — в этаноле и эфире; мало растворим в бензоле и хлороформе. Ядовит. Обладает восстановительными свойствами. Очищают его возгонкой. Т. кип. 309° С; при 168° С начинает разлагаться.

Щелочной раствор пирогаллола. Применяют для поглощения кислорода при анализе газов.

40 *г* пирогаллола растворяют в 200 *мл* воды. Отдельно растворяют 120 *г* КОН в 80 *мл* воды. Растворы смешивают непосредственно перед наполнением поглотительных трубок газоанализатора: берут 5 *мл* раствора пирогаллола и 30 *мл* раствора КОН. В щелочном растворе пирогаллол быстро окисляется кислородом воздуха и поглотительная способность его резко снижается. 1 *мл* свежеприготовленного раствора может поглотить 8 *мл* кислорода.

Раствор для фотометрического определения ниобия и тантала. 50 *г* свежевозогнанного пирогаллола растворяют в воде, содержащей 25 *мл* концентрированной соляной кислоты и 10 *мл* 2 *М* раствора $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, затем доводят раствор водой до 250 *мл*. Для приготовления 2*М* раствора $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют 113 *г* препарата в 50 *мл* концентрированной соляной кислоты и разбавляют водой до 250 *мл*.

Хлорид двухвалентного олова, как более энергичный восстановитель, окисляется при стоянии раствора раньше, чем пирогаллол, и тем самым значительно снижает окисление пирогаллола.

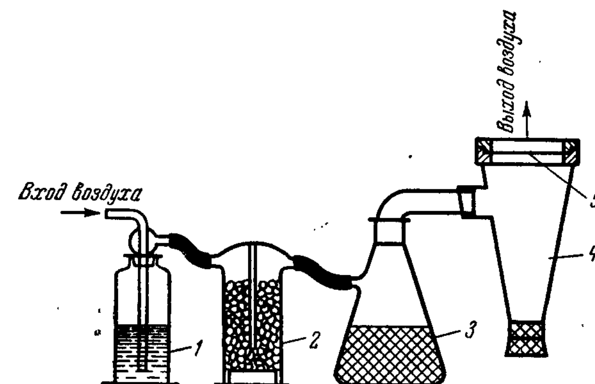


Рис. 6. Установка для очистки пирогаллола

Для фотометрического определения тантала готовят раствор также следующим образом: 20 *г* пирогаллола растворяют в 100 *мл* воды, к которой добавлено 10 *мл* разбавленной 1 : 3 серной кислоты. Раствор применяют свежеприготовленным.

Для очистки возгонкой[1] 100—150 *г* пирогаллола помещают в термостойкую коническую колбу с отростком (*3*) (рис. 6) и нагревают до расплавления. Через склянку Дрекселя с концентрированной серной кислотой (*1*) и склянку Тищенко с хлоридом кальция (*2*) пропускают сжатый воздух со скоростью 0,5 *л/сек*.

Пирогаллол в парообразном состоянии увлекается воздухом в конденсационный сосуд (*4*) из органического стекла, где и задерживается фильтротканью ФПП-15 (*5*). Конденсат извлекают через нижнее отверстие после прекращения тока воздуха. Признаком окончания возгонки является появление розового конденсата. Перегоняется до 95% очищенного пирогаллола.

---

[1] Заводск. лабор., **11**, 1425 (1961).

Пирогаллол А

(оксигидрохинонтриацетат, триуксусный эфир 1,2,4-триоксибензола)


$C_6H_3(OCOCH_3)_3$ Мол. вес 252,22

Пирогаллол А — белый, желтоватый или сероватый мелкокристаллический порошок. Нерастворим в воде; растворим в горячих спиртах. В кислых и щелочных растворах разлагается с образованием оксигидрохинона, растворимого в воде.

Пирогаллол А заменяет обычный пирогаллол в газовом анализе при определении кислорода, в других случаях он заменять пирогаллола не может.

Реактив хранят в стеклянных банках с хорошо притертыми пробками в сухом помещении, защищая от действия прямого солнечного света.

5,8%-ный поглотительный раствор. Готовят 175 *мл* на одну заправку газоанализатора Орса. Растворяют 24 *г* пирогаллола А в 160 *мл* 21%-ного раствора едкого кали (пл. 1,195). В коническую колбу емк. 250 *мл* помещают навеску пирогаллола А и раствор едкого кали, плотно закрывают колбу корковой пробкой и взбалтывают до полного растворения реактива. Растворение пирогаллола А сопровождается разогреванием до 60° С и заканчивается за 10—12 мин. Полученный темно-коричневый раствор охлаждают до комнатной температуры. Получается 175 *мл* раствора, в котором содержится 5,8% действующего начала в пересчете на обычный пирогаллол. Его переливают в поглотительный сосуд газоанализатора или в склянку темно-оранжевого стекла с плотной пробкой для сохранения.

10%-ный поглотительный раствор. 44 *г* пирогаллола А растворяют, как описано, в 132 *мл* 37%-ного раствора едкого кали (пл. 1, 365). Температура саморазогревания достигает 90° С. Время растворения 8—10 мин. Получается ~170 *мл* щелочного раствора, содержащего 10% действующего начала в пересчете на обычный пирогаллол.

Концентрацию раствора едкого кали для приготовления щелочного раствора пирогаллола контролируют титрованием 0,1 *N* раствором кислоты после разбавления до концентрации 0,1 *N* KOH (без учета карбоната калия).

Рубеановодородная кислота

(дитиооксамид)

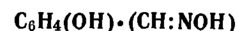

$NH_2C(:S).C(:S)NH_2$ Мол. вес 120,20

Рубеановодородная кислота — оранжево-красные кристаллы или оранжевый кристаллический порошок. Разлагается при температуре ~200° С. При осторожном нагревании сублимирует без плавления.

Не растворима в воде; растворяется в концентрированной серной кислоте, образуя красные растворы. После прибавления воды выделяется из раствора без изменений. Растворима также в растворах KOH и KCN, в ацетоне и горячем этаноле; мало растворима в холодном этаноле и не растворима в эфире.

0,5%-ный этанольный раствор. Применяют при фотометрическом определении меди. Растворяют при нагревании на водяной бане.

Салицилальдоксим


$C_6H_4(OH)\cdot(CH:NOH)$ Мол. вес 137,13

Салицилальдоксим — белый кристаллический порошок. Т. пл. 63° С. При нагревании выше температуры плавления разлагается. Очень мало растворим в холодной воде, лучше — при нагревании. Хорошо растворим в этаноле, эфире, бензоле и разбавленной соляной кислоте. Не растворим в бензине. В водно-этанольном растворе при нагревании выше 80° С разлагается.

1%-ный раствор. Применяют при фотометрическом определении меди.

1 *г* салицилальдоксима растворяют в 5 *мл* этилового спирта и вливают в 95 *мл* нагретой до 80° С воды, не перемешивая. После просветления раствор перемешивают и отфильтровывают маслянистые капельки.

Раствор устойчив несколько месяцев при хранении в склянке темного стекла.

Стильбазо


$C_{26}H_{26}O_{10}N_6S_2$ Мол. вес 646,65

Стильбазо — темно-коричневый, почти черный порошок. Растворим в воде. Нерастворим в бензоле, хлороформе и эфире. Мало растворим в метиловом и этиловом спиртах. В ацетоне почти не растворим.

Водные растворы окрашены в оранжево-бурый цвет, разбавленные — в оранжево-желтый. При подкислении водного раствора возникает зеленая или синяя окраска, затем выделяется суспензия и синий осадок. При подщелачивании окраска раствора стильбазо изменяется через малиновую и фиолетовую и, наконец, переходит в синюю.

0,02%-ный водный раствор. Применяют при фотометрическом определении алюминия. Раствор устойчив в течение двух месяцев.

Сульфосалициловая кислота



$C_6H_3(OH)(COOH)(SO_3H) \cdot 2H_2O$ **Мол. вес 254,21**

Сульфосалициловая кислота — белые или розовые кристаллы или кристаллическая масса. Гигроскопична. Хорошо растворима в воде, этаноле и эфире. В присутствии следов трехвалентного железа появляется розовое окрашивание.

20%-ный раствор. Применяют при фотометрическом определении железа.

250 *г* сульфосалициловой кислоты (ч. д. а.) растворяют в 1 *л* воды и фильтруют.

Если нет сульфосалициловой кислоты, то пользуются раствором сульфосалицилата натрия в серной кислоте. 135 *г* сульфосалицилата натрия $C_6H_3(OH)(COONa)SO_3Na \cdot 2H_2O$ смешивают с 1 *л* воды и добавляют 25 *мл* концентрированной серной кислоты, нагревают и перемешивают до растворения.

Таннин



$\sim C_{76}H_{52}O_{46}$ **Мол. вес ~1700**

Таннин — желтовато-белый или светло-коричневый порошок.

Растворимость таннина в 100 *мл* воды — 300 *г*. Растворим в этаноле и ацетоне; нерастворим в эфире, хлороформе, бензоле, четыреххлористом углероде и сероуглероде.

Осаждает альбумин, желатин, крахмал и многие алкалоиды.

1%-ный раствор. 1 *г* таннина растворяют в 100 *мл* 5%-ной уксусной кислоты, в 100 *мл* 1 *N* раствора H_2SO_4, или в 100 *мл* воды. Например, Nb и Ta отделяют от Zr 1%-ным водным раствором, а от Ti — 1%-ным раствором в 1 *N* H_2SO_4.

10%-ный водный раствор. Для отделения Be от Al готовят ацетатный раствор: 3 *г* таннина растворяют в 100 *мл* насыщенного на холоду ацетата аммония. Для осаждения алюминия в присутствии винной кислоты применяют водные растворы таннина.

Применяют только свежеприготовленные растворы.

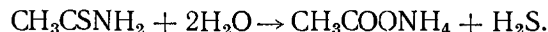
Тиоацетамид



CH_3CSNH_2 **Мол. вес 75,13**

Тиоацетамид — белое или слегка желтоватое кристаллическое вещество со своеобразным запахом. Хорошо растворим в воде, менее — в этаноле. Мало растворим в эфире. Т. пл. 112—114° С.

Тиоацетамид в растворе гидролизуется, отщепляя сероводород:



$$CH_3CSNH_2 + 2H_2O \rightarrow CH_3COONH_4 + H_2S.$$

Реактив применяют для осаждения сульфидов металлов вместо газообразного сероводорода.

Применяют 2%-ный водный свежеприготовленный раствор.

Тиомочевина

(тиокарбамид)



NH_2CSNH_2 **Мол. вес 76,12**

Тиомочевина — белое кристаллическое вещество. Пл. 1,405. Растворимость: 9 *г* в 100 *мл* воды (на холоду). Растворима в этаноле при нагревании. Мало растворима в эфире. Растворы имеют нейтральную реакцию. Т. пл. 180—182° С. Расплавленная тиомочевина частично изомеризуется в роданид аммония. Легко образует продукты присоединения с солями металлов.

Устойчивость растворов тиомочевины зависит от чистоты препарата.

10%-ный раствор. Применяют при фотометрическом определении висмута.

100 *г* тиомочевины растворяют в 950 *мл* горячей (60° С) воды, раствор фильтруют и доводят водой до 1 *л*.

Раствор сохраняется 2—3 дня в прохладном месте в темной склянке.

Триэтаноламин



$(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_3N$ **Мол. вес 149,19**

Триэтаноламин — бесцветная, вязкая, гигроскопическая жидкость. Т. кип. 227—279° С (при давлении 150 *мм* рт. ст.). Нелетуч с парами воды. Очищается перегонкой под вакуумом. Имеющийся в продаже реактив содержит не менее 98% триэтаноламина. Темнеет на воздухе. Растворим в воде, этаноле, бензоле и лигроине. Обладает сильно основными свойствами; с кислотами образует соли. Водные растворы триэтаноламина поглощают CO_2 и SO_2 из воздуха.

Солянокислая соль триэтаноламина $(CH_2.CH_2.OH)_3N \cdot HCl$ (мол. вес 185,65) — белое кристаллическое вещество. Т. пл. 177° С. Растворима в воде и этаноле. В аналитических работах заменяет триэтаноламин. Получают ее из триэтаноламина: к 50 *г* реактива прибавляют небольшими порциями при непрерывном размешивании 100 *мл* смеси соляной кислоты с этанолом (6 : 4). Дают смеси остыть, выпавшие кристаллы хорошо отсасывают и растворяют в 70 *мл* смеси этанола и воды (1 : 1) при нагревании до кипения. Раствор охлаждают и перемешивают; выпавшие кристаллы тщательно отсасывают, тщательно отжимают фильтровальной бумагой и сушат на воздухе или в сушильном шкафу при 100—105° С. Выход — около 84%.

При комплексонометрических титрованиях применяют 1*М* раствор солянокислой соли триэтаноламина или смесь равных объемов 1*М* растворов триэтаноламина и соляной кислоты.

Уксуснокислый аммоний

(ацетат аммония)

CH_3COONH_4 Мол. вес 77,08

Ацетат аммония — бесцветные кристаллы, чрезвычайно гигроскопичны.

Ацетат аммония легко растворяется в воде и этаноле. При нагревании до 114° С плавится, при дальнейшем нагревании — разлагается (до 170°).

30% - н ы й р а с т в о р. Применяют при определении бария.

а) 300 *г* ацетата аммония растворяют в воде, раствор фильтруют, нейтрализуют аммиаком по метиловому оранжевому и добавляют воду до 1 *л*.

б) 220 *мл* ледяной или 272 *мл* 80%-ной, или 422 *мл* 50%-ной уксусной кислоты разбавляют водой до 600 *мл*, нейтрализуют осторожно аммиаком по метиловому оранжевому, охлаждают и добавляют воду до 1 *л*.

15% - н ы й р а с т в о р. Применяют при определении свинца хроматным методом для растворения осадка сульфата свинца.

150 *г* ацетата аммония растворяют в воде, раствор фильтруют и доводят объем до 1 *л*. К 1 *л* этого раствора добавляют 30 *мл* 80%-ной уксусной кислоты (80 *мл* 30%-ной или 50 *мл* 50%-ной).

Р а з б а в л е н н ы й р а с т в о р. Применяют для промывания осадка хромата свинца.

50 *мл* насыщенного раствора ацетата аммония разбавляют водой до 1 *л*.

К р и с т а л л и ч е с к и й а ц е т а т а м м о н и я. Уксусную кислоту нейтрализуют аммиаком до появления запаха и затем раствор медленно выпаривают.

Уксуснокислый натрий

(ацетат натрия)

$CH_3COONa \cdot 3H_2O$ Мол. вес 136,09

Ацетат натрия — белое кристаллическое вещество. Пл. 1,45; т. пл. 58—78° С. В 100 *мл* воды растворяется при 0° С и при 50° С соответственно 76,2 *г* и 138,8 *г* ацетата натрия. В 100 *г* абсолютированного этанола растворяется 7,8 *г* ацетата натрия при 25° С.

15% - н ы й р а с т в о р а ц е т а т а н а т р и я и 10% - н ы й р а с т в о р х л о р и д а а м м о н и я. Применяют для растворения осадка сульфата свинца при определении свинца хроматным методом (вместо ацетата аммония).

150 *г* кристаллического ацетата натрия растворяют в 400—500 *мл* воды и раствор фильтруют. 100 *г* хлорида аммония растворяют в 200—300 *мл* воды и раствор фильтруют. Оба раствора смешивают, прибавляют 80 *мл* 30%-ной уксусной кислоты (или 50 *мл* 50%-ной, или 30 *мл* 80%-ной, или 24 *мл* 100%-ной уксусной кислоты) и разбавляют водой до 1 *л*.

Уксуснокислый свинец

(ацетат свинца)

$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ Мол. вес 379,32

Ацетат свинца — большие прозрачные кристаллы; быстро выветривается на воздухе и покрывается карбонатом свинца. Пл. 2,49. При 75° С плавится в своей кристаллизационной воде, при дальнейшем нагревании переходит в белый порошок с т. пл. 280° С. В вакууме над H_2SO_4 при 40° С теряет кристаллизационную воду.

Легко растворим в воде и глицерине; не растворим в эфире, мало растворим в этаноле. Ядовит.

1%- н ы й и л и 2% - н ы й р а с т в о р ы: 12 или 24 *г* кристаллического ацетата свинца растворяют при нагревании в 200 *мл* воды, к которой добавлено 25 или 50 *мл* концентрированной уксусной кислоты для предотвращения образования мути. После охлаждения раствор доводят водой до 1 *л*.

Приготовление «свинцовых бумажек». Раствором ацетата свинца пропитывают кусочки фильтровальной бумаги 3×8 *см*, выдерживая их в растворе 30—40 мин. Бумажки сушат на воздухе и собирают складками в гармошки. Хранят в банке с хорошей пробкой

Свинцовые бумажки применяют для обнаружения сероводорода.

Уксуснокислый цинк

(ацетат цинка)

$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ Мол. вес 219,49

Ацетат цинка — бесцветное кристаллическое вещество. Пл. 1,73 При 100° С теряет кристаллизационную воду.

При хранении на воздухе кристаллы частично выветриваются, образуя основную соль.

Раствор ацетата кадмия и ацетата цинка применяют для поглощения сероводорода при определении серы по методу Шульте.

5 *г* ацетата кадмия и 20 *г* ацетата цинка растворяют при нагревании в смеси 150 *мл* 80—90%-ной уксусной кислоты и 250 *мл* воды. После охлаждения раствор разбавляют водой до 1 *л* и, если нужно, фильтруют.

Сероводород можно поглощать аммиачным раствором ацетата цинка. 200 *г* ацетата цинка растворяют в 1 *л* воды, добавляют 1 *л* концентрированного аммиака, перемешивают и через сутки фильтруют.

Уксуснокислый цинкуранил

(цинкуранилацетат, ацетат цинка и уранила)



$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 7H_2O$ **Мол. вес 1085,80**

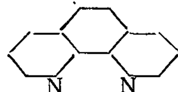
Цинкуранилацетат представляет собой желто-зеленую кристаллическую массу. Растворы его рекомендуется хранить в темном месте.

Для осаждения натрия раствор реактива готовят следующим образом. 10 *г* уранилацетата $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ растворяют при нагревании в 6 *мл* 30%-ной уксусной кислоты и разбавляют водой до 50 *мл*. В фарфоровой ступке растирают 30 *г* ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 50 *мл* воды, 3 *мл* 30%-ной уксусной кислоты. Обе суспензии смешивают в теплом состоянии. При этом получается прозрачный раствор. К нему прибавляют одну каплю 0,1%-ного раствора хлорида натрия. Через сутки раствор фильтруют и хранят в склянке из стекла пирекс в затемненном месте.

о-Фенантролин



$C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ **Мол. вес 198,23**



о-Фенантролин — белый кристаллический порошок. Т. кип. 300° С. Растворимость *о*-фенантролина в 100 *мл* воды — 0,3 *г*. Растворим в этаноле и в разбавленных кислотах; нерастворим в эфире. Перегоняется без разложения. Мало летуч с водяным паром.

0,25%-ный раствор. Применяют при фотометрическом определении железа. 0,25 *г* *о*-фенантролина растворяют при слабом нагревании в 100 *мл* воды.

Раствор комплекса *о*-фенантролина с Fe^{2+} (ферроин) применяют при комплексонометрическом определении цинка. 1,63 *г* *о*-фенантролина с 0,7 *г* сульфата двухвалентного

железа растирают в ступке с 25 *мл* воды, переводят в мерную колбу емк. 100 *мл* и разбавляют водой до метки.

При длительном хранении реактив не портится.

Ферроин является окислительно-восстановительным индикатором, применяется в цериметрии и других редоксметодах.

Фениларсоновая кислота



$C_6H_5AsO(OH)_2$ **Мол. вес 202,04**

Фениларсоновая кислота — белый кристаллический порошок. Растворимость кислоты в 100 *мл* воды: 3,3 *г* при 28° С; 24 *г* при 84° С. Растворима в этаноле (15,5 *г* в 100 *мл* при 26° С), нерастворима в хлороформе. Весьма устойчива к окислителям. Ядовита

2,5%-ный раствор. Применяют при весовом определении ниобия, тантала и циркония. 2,5 *г* препарата растворяют в 100 *мл* воды.

Фенилфлуорон



$C_{19}H_{12}O_5$ **Мол. вес 320,30**

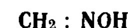
Фенилфлуорон — оранжевый или коричневый мелкокристаллический порошок. Мало растворим в этаноле и других органических растворителях, но при добавлении кислот растворимость значительно увеличивается. Растворяется в щелочах с образованием солей.

0,03%-ный раствор. Применяют при фотометрическом определении германия.

0,03 *г* фенилфлуорона растворяют при нагревании на водяной бане в смеси 85 *мл* этанола и 5 *мл* разбавленной 1 : 6 серной кислоты. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу емк. 100 *мл* и доводят этанолом до метки. Раствор реактива имеет желтую окраску, комплексное соединение фенилфлуорона с германием — розовую.

Раствор устойчив не менее двух недель. Следует пользоваться реактивом одной серии изготовления как для анализа, так и для построения калибровочного графика, поскольку интенсивность окраски фенилфлуорона разных выпусков может быть различна.

Формальдоксим



$CH_2 : NOH$ **Мол. вес 45,04**

Формальдоксим — бесцветная жидкость, сильно преломляющая свет. Растворим в воде и в кислотах. При комнатной температуре постепенно превращается в полимер, не растворимый в воде. В водных растворах неустойчив даже при обычной температуре.

Вследствие изменяемости при хранении формальдоксим готовят по мере надобности смешиванием формалина с солями гидроксиламина в щелочной среде. Водные растворы формальдоксима хранят в плотно закрытых склянках непродолжительное время.

4%-ный раствор. Применяют для фотометрического определения марганца. 4 *г* солянокислого гидроксиламина растворяют в 100 *мл* воды с добавкой 4 *мл* 40%-ного формалина. Раствор готовят непосредственно перед использованием.

Фталевая кислота



$C_6H_4(COOH)_2$ Мол. вес 166,13

Фталевая кислота — бесцветные кристаллы. При быстром нагревании плавится при температуре ~231° С и переходит во фталевый ангидрид и воду.

Растворимость фталевой кислоты в 100 *мл* воды: 0,54 *г* при 14° С; 18 *г* при 99° С. Не растворима в хлороформе и бензоле.

Фталевую кислоту применяют для установки титра растворов оснований, а ее раствор — для осаждения циркония.

2 или 4%-ный раствор. 2—4 *г* фталевой кислоты растворяют в 100 *мл* воды при нагревании.

Промывная жидкость. Применяют при определении циркония:

а) 0,1%-ный раствор фталевой кислоты в 1%-ной (по объему) соляной кислоте;

б) 0,1%-ный раствор фталевой кислоты в 2%-ном растворе нитрата аммония.

Фталевокислый калий кислый

(бифталат калия)



$C_6H_4(COOH)(COOK)$ Мол. вес 204,23

Бифталат калия — белое кристаллическое вещество.

Насыщенный водный раствор (~0,45 *M*, pH 3,9). Применяют при определении цинка.

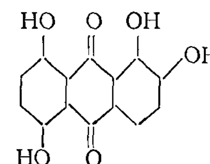
Раствор готовят, нагревая воду с избытком бифталата калия до кипения. После охлаждения отфильтровывают остаток. Можно также бифталат калия оставить стоять с водой на несколько часов при частом перемешивании.

Хинализарин

(1,2,5,8-тетраоксиантрахинон)



$C_{14}H_8O_6$



Мол. вес 272,21

Хинализарин — красно-коричневый порошок или темно-красные иглы с зеленоватым металлическим блеском.

Нерастворим в воде и мало растворим в органических растворителях; растворим в растворах щелочей с красно-фиолетовой окраской и в концентрированной серной кислоте с интенсивной сине-фиолетовой окраской. Сублимируется.

Растворы применяют при фотометрических определениях галлия, бора, бериллия и других элементов.

0,05%-ный раствор. 0,005 *г* (5 *мг*) хинализарина растворяют в 10 *мл* 0,25 *N* раствора едкого кали или едкого натра.

0,01%-ный раствор в абсолютированном этаноле или концентрированной серной кислоте.

0,01 *г* хинализарина растворяют в 100 *мл* соответствующего растворителя. Хранят в склянке с притертой пробкой.

0,025%-ный раствор. К 0,0625 *г* хинализарина приливают 200 *мл* перегнанного ацетона и хорошо взбалтывают. Разминают комочки стеклянной палочкой и очищают дно от приставших частиц. Колбу закрывают корковой пробкой и оставляют стоять. На второй или третий день раствор фильтруют в мерную колбу емк. 250 *мл*, промывают фильтр ацетоном и им же доводят объем до метки. Колбу с раствором закрывают корковой пробкой и хранят в темном месте.

Хинализарин может содержать ализарин, а также другие примеси. Для очистки хинализарина 1—2 *г* его растирают в ступке и обрабатывают в стакане в несколько приемов при нагревании 100 *мл* 80%-ной уксусной кислоты декантацией, а затем отфильтровывают с отсасыванием через воронку Бюхнера.

Уксусную кислоту отмывают водой до тех пор, пока водный раствор не приобретет желтую окраску. Под конец хинализарин промывают этанолом, затем эфиром, хорошо отсасывают и сушат на воздухе.

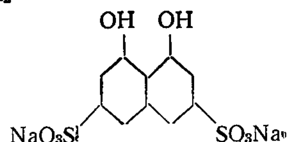
После этого его перекристаллизовывают из ацетона. Хинализарин, помещенный в колбочку, закрытую пробкой, с обратным холодильником, растворяют при нагревании в минимальном количестве ацетона, затем раствор быстро фильтруют и отбрасывают небольшой оставшийся на фильтре нерастворимый остаток. По охлаждении из ацетона выпадают кристаллы хинализарина, их отфильтровывают с отсасыванием на воронке и высушивают на воздухе.

Хромотроповая кислота, динатриевая соль

(1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота, динатриевая соль)



$C_{10}H_6O_8S_2Na_2$ Мол. вес 364,3



Динатриевая соль хромотроповой кислоты — белый или сероватый порошок. Растворим в воде. Водный раствор обычно имеет слегка бурую окраску. Свободная хромотроповая кислота кристаллизуется с двумя молекулами H_2O и хорошо растворима в воде, мало растворима в растворе хлорида натрия, в этаноле и эфире.

5%-ный водный раствор. Применяют при фотометрическом определении титана. К раствору добавляют несколько кристалликов сульфита натрия Na_2SO_3 для повышения устойчивости. Такой раствор сохраняется несколько дней.

Цинхонин



$C_{19}H_{22}ON_2$ Мол. вес 294,40

Цинхонин — алкалоид. Белые иглы или слегка желтоватые кристаллы горького вкуса. На свету темнеет.

Растворимость цинхонина в 100 *мл* воды — 0,027 *г*. С кислотами образует соли. Сернокислая соль цинхонина $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ — белые выветривающиеся кристаллы, хорошо растворимые в воде. Солянокислая соль $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$ хорошо растворима в воде и этаноле.

Цинхонин и его соли сильно ядовиты.

При осаждении вольфрама применяют следующие растворы:

а) 125 *г* цинхонина растворяют в 500 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и разбавляют водой до 1 *л*;

б) 100 *г* цинхонина растворяют в 200—300 *мл* соляной кислоты (1 : 3) и разбавляют ею же до 1 *л*;

в) для приготовления разбавленных растворов для промывания осадков 30 *мл* приготовленного раствора цинхонина смешивают с 30 *мл* концентрированной соляной кислоты и разбавляют водой до 1 *л*.

Щавелевокислый аммоний

(оксалат аммония)



$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ Мол. вес 142,11

Оксалат аммония — бесцветные кристаллы. Пл. 1,5. Мало растворим в этаноле. При нагревании от 68 до 133° теряет одну молекулу воды; при нагревании выше 182° разлагается.

Насыщенный раствор. 46 *г* кристаллического оксалата аммония растворяют в 1 *л* горячей воды и через сутки раствор фильтруют. При 20° С раствор содержит 4,25% безводной соли. При 100° С раствор содержит 25,8% $(NH_4)_2C_2O_4$.

4%-ный раствор оксалата аммония. 40 *г* щавелевой кислоты растворяют в 600 *мл* воды и раствор фильтруют, прибавляют разбавленный 1 : 2 аммиак до появления слабого запаха и воду до 1 *л*.

Кристаллическая соль (о получении см. на стр. 136).

Органические растворители

В аналитической практике часто применяют органические растворители для растворения некоторых веществ или для экстракции каких-либо химических соединений из смесей. Ниже приводятся сведения о важнейших органических растворителях.

Изоамилацетат

(изоамиловый эфир уксусной кислоты)



$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.COOCH_3$ Мол. вес 130,19

Изоамилацетат — бесцветная жидкость с фруктовым запахом. Пл. 0,856; т. кип. 135,5° С. Смешивается с этанолом, эфиром, хлороформом. Растворимость в 100 *мл* воды — 0,25 *г*. Горюч.

Пары изоамилацетата обладают наркотическим действием. Раздражают слизистые оболочки глаз, носа и дыхательных путей. Характерно привыкание к изоамилацетату. Предельно допустимая концентрация в воздухе 0,1 *мг/л*.

Применяют для экстракции хлорного железа, пятивалентного ванадия из солянокислых растворов, надхромовой кислоты и других соединений.

Изоамиловый спирт



$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$ Мол. вес 88,15

Изоамиловый спирт — прозрачная бесцветная жидкость с характерным неприятным запахом. Пл. 0,806; т. кип. 128° С. Смешивается с этанолом, эфиром, бензолом, хлороформом и ледяной уксусной кислотой. Растворимость в 100 *мл* воды — 2,6 *г*. Легко воспламеняется. С воздухом образует взрывоопасные смеси — нижний предел 1,1 об.%.

Пары изоамилового спирта при высоких концентрациях вызывают раздражение слизистых оболочек, кашель, головокружение и рвоту.

Применяют изоамиловый спирт для экстракции роданидных комплексов железа; при фотометрическом определении ванадия 8-оксихинолином, молибдена — фенилгидразином, меди — диэтилдитиокарбаминатом; для отделения LiCl от других хлоридов щелочных металлов, извлечения нитрата кальция из смеси с нитратом стронция.

Ацетон

(диметилкетон)

CH_3COCH_3 **Мол. вес 58,081**

Ацетон — бесцветная прозрачная жидкость с характерным запахом. Пл. 0,791; т. кип. 56,5° С. Смешивается с водой, этанолом, эфиром, хлороформом и пиридином. Легко воспламеняется. С воздухом образует взрывоопасные смеси. Нижний предел — 2,55%, верхний — 12,8%. Раздражает верхние дыхательные пути. Предельно допустимая концентрация в воздухе 0,2 *мг/л*.

Применяют как растворитель при перекристаллизации различных органических веществ. Растворяет жиры, смолы, каучук. Используют также для отделения LiCl от нерастворимых KCl и NaCl, при фотометрическом определении Co^{2+} и Fe^{3+} роданидным методом.

Ацетон очищают перегонкой в обычном стеклянном аппарате для перегонки. Перегонную колбу обогревают погружением в электрическую водяную баню с кипящей водой.

Для обезвоживания ацетон настаивают с безводным $CaCl_2$ (о приготовлении см. на стр. 300) в течение суток, затем перегоняют в предварительно высушенном аппарате в сухую приемную колбу.

Для регенерации ацетона из аналитических остатков к нему прибавляют сухой карбонат калия до резко щелочной реакции, отделяют нижний водный слой при помощи делительной воронки. Ацетон сливают и повторяют обработку карбонатом калия. Затем ацетон перегоняют.

Бензол

C_6H_6 **Мол. вес 78,115**

Бензол — бесцветная легкоподвижная жидкость с характерным запахом. Пл. 0,879; т. кип. 80,8° С. Горит сильно коптящим пламенем. Хорошо растворяется почти во всех органических растворителях. Растворимость в 100 *мл* воды — 0,082 *г*. Пары бензола образуют с воздухом взрывоопасные смеси, нижний предел —1,4%, верхний — 8,0%.

Продолжительное вдыхание небольших количеств паров бензола вызывает хроническое отравление (утомляемость, головные

боли, сонливость, нарушение кровообращения, а также изменение состава крови). Предельно допустимая концентрация в воздухе 0,1 *мг/л*.

Применяется как растворитель для жиров, смол, иода и для перекристаллизации органических веществ, для экстракции купферонатов, 8-оксихинолинатов и других внутрикомплексных соединений ряда элементов при их отделении или фотометрическом определении (Al, Fe и т. д.); как коллектор для AgCl при титриметрическом определении хлоридов или серебра.

Бутиловый спирт

(бутанол-1)

$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2OH$ **Мол. вес 74,124**

Бутиловый спирт — бесцветная жидкость со слабым запахом сивушного масла. Пл. 0,810; т. кип. 117,7° С. Смешивается с этанолом, эфиром и другими органическими растворителями. С водой образует азеотропную смесь, кипящую при 92° С и содержащую 63% н.бутилового спирта.

Безводный $CaCl_2$ высаливает его из водного раствора. Растворимость в 100 *мл* воды: 7,9 *г*. Легко горюч. Образует с воздухом взрывоопасные смеси, нижний предел — 1,7%.

Вызывает раздражение глаз. Предельно допустимая концентрация паров в воздухе — 0,2 *мг/л*.

Применяется как растворитель для разделения $KClO_4$ и $NaClO_4$, для разделения NaCl и LiCl, для промывания осадка натрийцинкуранилацетата; при фотометрическом определении H_3AsO_4 молибдатным способом.

Бутилацетат

(н. бутиловый эфир уксусной кислоты)

$CH_3COOC_4H_9$ **Мол. вес 116,16**

Бутилацетат — бесцветная жидкость с приятным фруктовым запахом. Пл. 0,882; т. кип. 125° С. Смешивается с этанолом и эфиром. Растворимость в 100 *мл* воды 0,05 *г*.

Пары бутилацетата обладают слабым наркотическим действием. Раздражают слизистые оболочки носа и горла. Предельно допустимая концентрация в воздухе — 0,2 *мг/л*.

Применяют как растворитель при экстракции.

Бутилацетат перед употреблением очищают многократным взбалтыванием с водой. Для контроля чистоты 10—15 *мл* бутилацетата проводят через все стадии экстракции, как указано в ходе анализа. После выпаривания солянокислой вытяжки не должно быть остатка. Если есть белый солеобразный остаток, то промывание бутилацетата повторяют.

Бутилацетат регенерируют следующим образом. Отработанный бутилацетат промывают в делительной воронке встряхиванием несколько раз с водой и несколькими кристалликами тиосульфата натрия (для обесцвечивания бутилацетата), а затем еще 3—4 раза с водой. После расслаивания тщательно сливают водный слой, а бутилацетат фильтруют через сухой фильтр в сухую склянку.

Глицерин

$HOCH_2.CH(OH).CH_2OH$ Мол. вес 92,094

Глицерин — прозрачная бесцветная, сиропообразная вязкая жидкость сладкого вкуса. Гигроскопичен. Пл. 1,261; т. кип. 290° С (с разложением); т. пл. 18,2° С. При охлаждении ниже температуры плавления остается в устойчивом переохлажденном состоянии.

Смешивается с водой и этанолом. Нерастворим в хлороформе и бензоле. В 100 *г* эфира растворяется 0,25 *г* глицерина. Легко растворяет многие органические и неорганические соединения, щелочи, многие соли. Растворяет $CaSO_4$, мало растворимый в воде.

Применяется при титриметрическом определении борной и германиевой кислот; при прямом определении свободной CaO, как растворитель для кристаллизации органических веществ, для стабилизации различных суспензий при нефелометрических определениях. Применяется также как смешивающийся с водой и нелетучий растворитель; как высококипящий и вязкий растворитель.

Для получения безводного глицерина его выдерживают 5—8 час. в электрическом сушильном шкафу при 150° С, часто взбалтывая. Обезвоживание контролируют безводной $CuSO_4$. При встряхивании порции глицерина с бесцветным $CuSO_4$ не должно появляться синего окрашивания. Плотность безводного глицерина — 1,266. Хранят его в склянке с притертой пробкой.

Перегоняют глицерин в вакууме.

Метиловый спирт

(метанол)

CH_3OH Мол. вес 32,04

Метиловый спирт — бесцветная подвижная жидкость. Пл. 0,792; т. кип. 64,7° С. Запах чистого метилового спирта похож на запах этилового (винного) спирта. Метиловый спирт, полученный сухой перегонкой дерева и не вполне очищенный, часто обладает неприятным запахом. Смешивается с водой и многими органическими растворителями. С водой не образует азеотропной смеси. Из смеси с водой выделяется при добавлении твердого карбоната калия. Легко воспламеняется. С воздухом образует взрывоопасные смеси (нижний предел — 5,5%, верхний предел — 21,0%).

Метиловый спирт сильно действующий яд для нервной системы. Обладает способностью накапливаться в организме. Прием внутрь и вдыхание паров опасно. 10 *мл* CH_3OH, принятые внутрь, уже вызывают поражение зрительного нерва и ведут к слепоте. Предельно допустимая концентрация в воздухе 0,05 *мг/л*.

Применяется при определении бора, для разделения сульфатов кальция (нерастворим) и магния (растворим); в смеси с изобутиловым спиртом — для разделения бромидов стронция и бария.

Вследствие сильной ядовитости применять метиловый спирт в качестве растворителя не рекомендуется.

Безводный метиловый спирт получают кипячением с прокаленной окисью кальция CaO с последующей перегонкой.

Метилэтилкетон

(бутанон-2)

$CH_3COC_2H_5$ Мол. вес 72,11

Метилэтилкетон — бесцветная жидкость с запахом ацетона. Пл. 0,805; т. кип. 79,6° С. Смешивается с этанолом, эфиром, бензолом. Растворимость в воде 37 *г* на 100 *мл*, при повышении температуры растворимость уменьшается. С водой образует азеотропную смесь, кипящую при 73,6° С. Легко воспламеняется. С воздухом образует взрывоопасные смеси (нижний предел — 1,81%, верхний — 11,5%).

Применяется как экстрагент и для кристаллизации.

При определении редкоземельных элементов методом распределительной хроматографии на бумаге пользуются перегнанным метилэтилкетоном — фракцией 78—81° С.

Пиридин

C_5H_5N Мол. вес 79,10

Пиридин — бесцветная жидкость с характерным неприятным запахом. Пл. 0,982; т. кип. 115,1° С. Смешивается с водой, этанолом, эфиром и многими органическими растворителями. Очень гигроскопичен. С водой образует азеотропную смесь с т. кип. 92—93° С, содержащую 59,4% пиридина (около 3 мол. H_2O на 1 мол. C_5H_5N). Является слабым основанием; с сильными кислотами образует соли. Легко воспламеняется. С воздухом образует взрывоопасные смеси (нижний предел — 1,8%, верхний — 12,4%). Летуч с парами воды.

Пары пиридина вызывают раздражение слизистых оболочек верхних дыхательных путей и кашель.

Пиридин применяется для осаждения в виде гидроокисей Fe, Al, Cr и других элементов и отделения их от Mn, Co и Ni. Используется для определения Zn, Cu, Cd, Hg, Ni, Co и других металлов, образующих с пиридином в присутствии роданидных и других анионов малорастворимые соли. Применяется для отделения Li от K и Na. Используется при фотометрическом определении Cu и Sb, а также для обнаружения элементарной серы.

Для осаждения полуторных окислов применяют 20%-ный раствор пиридина. 20 *мл* пиридина хорошо перемешивают с 80 *мл* воды.

Для очистки пиридин сначала сушат едким кали, затем перегоняют. На 1 *л* пиридина берут около 200 *г* кускового KOH и дают стоять в течение недели. Перегонку ведут в обычном аппарате с дефлегматором (из шести шариков) для очистки от пиколина. Применение резиновых пробок недопустимо. В перегонную колбу помещают стеклянные капилляры.

Собирают фракцию 154,5° C.

Углерод четыреххлористый

(тетрахлорметан)

CCl_4 **Мол. вес 153,82**

Четыреххлористый углерод — бесцветная тяжелая жидкость с характерным сладковатым запахом. Пл. 1,595; т. кип. 76,7° C. Не способен гореть. При соприкосновении с пламенем образуется фосген. Смешивается с абсолютированным этанолом, эфиром, хлороформом, бензолом, бензином и сероуглеродом. Растворимость в 100 *мл* воды: 0,097 *г* при 0° C; 0,08 *г* при 20° C.

Является наркотиком, как и хлороформ, но с более выраженными последствиями. Предельно допустимое содержание в воздухе — 0,05 *мг/л*.

Применяется как растворитель жиров, смол, каучука и брома, а также для экстрагирования дитизонатов различных металлов и некоторых других комплексов.

Хлороформ

(трихлорметан)

$CHCl_3$ **Мол. вес 119,38**

Хлороформ — бесцветная тяжелая жидкость со сладковатым запахом. Пл. 1,489; т. кип. 61,2° C. Смешивается с этанолом, эфиром и другими органическими растворителями. Не смешивается с глицерином. Растворимость в 100 *мл* воды — 0,82 *г*. Образует азеотропную смесь с этанолом, кипящую при 59° C (содержание $CHCl_3$ — 93%) и с водой, кипящую при 56° C (содержание $CHCl_3$— 97,5%). Не горюч; не образует взрывоопасных смесей с воздухом.

На свету хлороформ в присутствии воздуха разлагается с образованием фосгена. Для стабилизации к медицинскому хлороформу прибавляют 0,5—10% этанола.

Хлороформ обладает сильным наркотическим действием.

Применяется как растворитель жиров, каучука, различных смол, фосфора и иода, для перекристаллизации различных органических веществ. Широко применяется как экстрагент, например, комплексов дитизона с различными металлами, комплексов Cu и Zn с пиридином и CSN^-, купферонатов, 8-оксихинолинатов и многих других.

Для очистки хлороформ промывают 2—3 раза водой в делительной воронке. Затем высушивают прокаленным карбонатом калия (поташем) K_2CO_3 или безводным сульфатом натрия Na_2SO_4. Перегоняют и хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой.

Циклогексанол

$C_6H_{11}OH$ **Мол. вес 100,16**

Циклогексанол — бесцветные гигроскопические кристаллы или жидкость с запахом камфары или сивушного масла. Пл. 0,949; т. кип. 161,5° C; т. пл. 24° C. Растворим в этаноле и эфире. Смешивается с бензолом, сероуглеродом и скипидаром. Растворимость в 100 *мл* воды — 5,7 *г*. При легком нагревании, даже от тепла руки, насыщенный водный раствор мутнеет.

Применяется вместо эфира для экстракции окрашенных соединений при фотометрическом определении Mo и Re в виде роданидов, Mo — фенилгидразином, Bi — иодидом или 8-оксихинолином.

Этилацетат

(этиловый эфир уксусной кислоты)

$CH_3COOC_2H_5$ **Мол. вес 88,11**

Этилацетат — бесцветная подвижная жидкость с фруктовым запахом. Пл. 0,901; т. кип. 77,1° C. Смешивается с этанолом, эфиром, хлороформом, бензолом и другими органическими растворителями. Растворимость в 100 *мл* воды — 8,3 *г*. Растворяет ~0,9% воды. Легко воспламеняется. С воздухом образует взрывоопасные смеси (нижний предел — 2,18%, верхний — 11,5%).

Этилацетат обладает наркотическим действием. Раздражает слизистые оболочки. Предельно допустимая концентрация в воздухе 0,2 *мг/л*.

Применяется для экстракции из водных растворов многих соединений, например дитиокарбаминатов. В смеси с бутиловым спиртом применяется для отделения Na и Li от K, Pb и Cs. Применяется в органическом анализе как растворитель для кристаллизации.

Этиловый спирт

(этанол)

C_2H_5OH Мол. вес 46,07

Этиловый спирт — бесцветная, подвижная жидкость с характерным запахом. Пл. 0,789; т. кип. 78,3° С. Гигроскопичен. С водой образует постоянно кипящую смесь, содержащую 95,57% этанола и кипящую при 78,10° С. Приблизительно такая же концентрация имеющегося в продаже спирта — «ректификат». Этиловый спирт смешивается с водой, эфиром и многими другими органическими растворителями. Растворяет некоторые неорганические вещества и многие органические соединения. Легко воспламеняется. С воздухом образует взрывоопасные смеси (нижний предел — 3,28%, верхний предел — 19,0%).

Применяется как растворитель разнообразных органических веществ и аналитических реагентов; для перекристаллизации, для промывания многих аналитических осадков, для уменьшения растворимости и облегчения осаждения сульфатов Pb, Ca, Sr, Ba, карбонатов, ферроцианидов и т. д., при некоторых фотометрических определениях.

Процентное содержание C_2H_5OH в водных растворах определяют по плотности (табл. 14).

Для получения абсолютированного (безводного) этанола в колбу помещают 1 *л* спирта ректификата, добавляют 250 *г* свежепрокаленной и охлажденной в эксикаторе окиси кальция CaO, закрывают колбу пробкой с хлоркальциевой трубкой и дают стоять два дня, время от времени перемешивая. Затем кипятят на водяной бане с обратным холодильником 30—40 мин. для удаления альдегидов и перегоняют с применением дефлегматора. Затем для полного удаления воды добавляют 25 *г* металлического кальция, закрывают пробкой с хлоркальциевой трубкой и снова оставляют стоять на два дня. После этого этанол сливают и производят перегонку.

Полноту обезвоживания контролируют при помощи белого или серого порошка безводной $CuSO_4$. Кристаллическую $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ обезвоживают в фарфоровой чашке при нагревании на горелке, часто перемешивая стеклянной палочкой до полного побеления. 0,5 *г* прокаленного $CuSO_4$ взбалтывают с 10 *мл* этанола в плотно закрытой склянке. Порошок $CuSO_4$ не должен окрашиваться в голубой цвет.

Абсолютированный (обезвоженный) этанол хранят в склянке с притертой пробкой и отбирают совершенно сухой пипеткой.

Этанол можно обезводить также безводным $CuSO_4$. К 1 *л* этанола добавляют 200—250 *г* порошка $CuSO_4$, кипятят с обратным холодильником в течение 6 час., оставляют стоять на ночь (закрыв колбу пробкой с хлоркальциевой трубкой) и на следующий день этанол сливают и перегоняют. Перегонку повторяют.

Таблица 14

Плотность водных растворов C_2H_5OH при 20° С

Пл.	C_2H_5OH, %	*г* C_2H_5OH в 100 *мл*	Пл.	C_2H_5OH, %	*г* C_2H_5OH в 100 *мл*	Пл.	C_2H_5OH, %	*г* C_2H_5OH в 100 *мл*
0,9964	1	0,996	0,9449	35	33,07	0,8700	69	60,03
0,9945	2	1,99	0,9431	36	33,95	0,8677	70	60,74
0,9928	3	2,98	0,9411	37	34,82	0,8653	71	61,43
0,9910	4	3,96	0,9392	38	35,69	0,8629	72	62,13
0,9894	5	4,95	0,9372	39	36,55	0,8605	73	62,81
0,9878	6	5,93	0,9352	40	37,41	0,8581	74	63,50
0,9863	7	6,90	0,9331	41	38,26	0,8556	75	64,17
0,9848	8	7,88	0,9311	42	39,11	0,8532	76	64,85
0,9833	9	8,85	0,9290	43	39,95	0,8508	77	65,51
0,9819	10	9,82	0,9269	44	40,78	0,8484	78	66,17
0,9805	11	10,79	0,9247	45	41,61	0,8459	79	66,83
0,9791	12	11,75	0,9226	46	42,44	0,8434	80	67,48
0,9778	13	12,71	0,9204	47	43,26	0,8410	81	68,12
0,9764	14	13,67	0,9182	48	44,08	0,8385	82	68,76
0,9751	15	14,63	0,9160	49	44,89	0,8360	83	69,39
0,9739	16	15,58	0,9138	50	45,69	0,8335	84	70,01
0,9726	17	16,53	0,9116	51	46,49	0,8310	85	70,63
0,9713	18	17,48	0,9094	52	47,29	0,8284	86	71,24
0,9700	19	18,43	0,9071	53	48,08	0,8258	87	71,85
0,9686	20	19,37	0,9048	54	48,86	0,8232	88	72,44
0,9673	21	20,31	0,9026	55	49,64	0,8206	89	73,04
0,9659	22	21,25	0,9003	56	50,42	0,8180	90	73,62
0,9645	23	22,18	0,8980	57	51,19	0,8153	91	74,19
0,9631	24	23,12	0,8957	58	51,95	0,8126	92	74,76
0,9617	25	24,04	0,8934	59	52,71	0,8098	93	75,31
0,9602	26	24,97	0,8911	60	53,47	0,8070	94	75,86
0,9587	27	25,88	0,8888	61	54,22	0,8042	95	76,40
0,9571	28	26,80	0,8865	62	54,96	0,8014	96	76,93
0,9555	29	27,71	0,8842	63	55,70	0,7985	97	77,45
0,9538	30	28,62	0,8818	64	56,44	0,7955	98	77,96
0,9521	31	29,52	0,8795	65	57,17	0,7924	99	78,45
0,9504	32	30,41	0,8771	66	57,89	0,7893	100	78,93
0,9486	33	31,30	0,8748	67	58,61			
0,9468	34	32,19	0,8724	68	59,32			

Этанол, полученный описанным выше способом, содержит ~99,5% C_2H_5OH.

Для более полного удаления воды к 1 *л* 99,5%-ного этанола добавляют 27,5 *г* диэтилфталата (диэтиловый эфир фталевой кислоты — бесцветная маслянистая жидкость, без запаха, неприятного горького вкуса; пл. 1,232) и 7 *г* металлического натрия. Смесь кипятят в течение 1 часа с обратным холодильником, а затем перегоняют, защищая от попадания влаги из воздуха.

Полученный таким образом этанол содержит ~99,95% C_2H_5OH

Эфир этиловый

(диэтиловый эфир, серный эфир)

$C_2H_5OC_2H_5$ Мол. вес 74,12

Этиловый эфир — бесцветная, весьма подвижная и летучая жидкость со своеобразным приятным запахом. Пл. 0,714; т. кип. 34,6° С. Смешивается с этанолом, бензолом, хлороформом и многими другими органическими растворителями. Растворимость в 100 *мл* воды — 7,5 *г*. С водой образует постоянно кипящую смесь при 34,15° С, содержащую 1,3% воды. Очень легко воспламеняется. С воздухом образует крайне взрывоопасные смеси (нижний предел — 2,3%, верхний — 7,7%).

Эфир является сильным наркотиком. Предельно допустимая концентрация паров эфира в воздухе — 0,3 *мг/л*.

Применяется как растворитель жиров, смол и большого числа других органических соединений; для кристаллизации; для отделения Li от K и Na в виде хлоридов (спиртоэфирная смесь, насыщенная HCl); Ca от Sr и Ba в виде нитратов; для экстрагирования солей железа, молибдена и золота из солянокислых растворов; для экстрагирования нитрата уранила.

Для получения безводного (абсолютированного) эфира его сначала настаивают с кусками KOH (для предупреждения возможного взрыва при перегонке). Извлекают куски KOH и насыпают безводный хлорид кальция из расчета 150 *г* на 1 *л* эфира, оставляют стоять сутки, время от времени перемешивая. Затем эфир сливают и перегоняют. Перегонную колбу помещают в слегка нагретую воду. При этом следует остерегаться открытого огня. Холодильник охлаждают холодной проточной водой. Сухой приемник должен быть защищен от влаги.

Для контроля обезвоживания встряхивают 10 *мл* эфира с 0,5 *г* безводного (бесцветного) $CuSO_4$ в плотно закрытой склянке, при этом он не должен становиться зеленым или голубым.

Глава II

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ДЛЯ ОБЪЕМНОГО (ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО) АНАЛИЗА

Для титрования в объемном анализе применяют растворы известной концентрации. В этом случае концентрацию растворов выражают в единицах нормальности и титром. Нормальность раствора N — это число грамм-эквивалентов вещества, находящееся в 1 *л* раствора. Если, например, имеется 0,1200 N раствор H_2SO_4, то это означает, что в 1 *л* этого раствора содержится 0,1200 грамм-эквивалентов H_2SO_4.

Величины грамм-эквивалентов для каждого вещества устанавливают, исходя из уравнения реакции.

Титром называется количество вещества в граммах, содержащееся в 1 *мл* раствора. Титр обозначается буквой T. Если, например, имеется раствор едкого натра, 1 *мл* которого содержит 0,004092 *г* NaOH, то титр его $T_{NaOH} = 0{,}004092$ *г/мл*.

Зная нормальность раствора, можно очень легко вычислить его титр. Для этого величину нормальности делят на 1000 и полученное число умножают на величину грамм-эквивалента того вещества, по которому требуется знать титр раствора.

В титриметрическом анализе для вычисления результатов достаточно знать нормальность раствора, использованного для титрования, или его титр (и, конечно, израсходованный объем раствора)*.

---

* В ряде руководств предлагается применять, кроме того, еще поправочный коэффициент. Он представляет отношение практически найденной величины нормальности раствора $N_{практ}$ к теоретической нормальности $N_{теор}$ того же раствора (то есть $N_{практ}/N_{теор}$). Поправочный коэффицнент показывает, во сколько раз нормальность приготовленного раствора оказалась больше или меньше его теоретической величины. Например, для 0,09376 N раствора поправочный коэффициент будет равен 0,9376 (т. е. $0{,}1 \cdot 0{,}09376 = 0{,}09376$).

Поправочный коэффициент является излишним, он не приводит к упрощению вычислений и, как показывают наблюдения, нередко вызывает путаницу и ошибки. *Примечание редактора*.

Для приготовления титрованных растворов берут точную навеску вещества, растворяют ее в мерной колбе и разбавляют водой до метки. Зная вес взятого вещества в граммах и объем полученного раствора в миллилитрах, вычисляют титр делением веса на объем раствора:

$$T = \frac{g}{v} \text{ г/мл}.$$

Однако в практике далеко не всегда можно приготовить титрованный раствор, как указано выше. Если, например, требуется приготовить титрованный раствор соляной кислоты или едкого натра, то, поскольку точная концентрация соляной кислоты неизвестна, а едкий натр содержит примеси, даже взяв точную навеску названных веществ, нельзя вычислить, сколько граммов HCl или NaOH они содержат.

Чтобы вещество можно было использовать для получения титрованного раствора, исходя из точной его навески, необходимо, чтобы оно удовлетворяло следующим требованиям:

1) вещество должно быть химически чистым;

2) состав вещества должен строго соответствовать его химической формуле. Например, кристаллогидраты должны содержать точно столько воды, сколько соответствует формуле;

3) вещество в твердом виде и в растворе должно быть устойчиво при хранении. Титр раствора не должен изменяться продолжительное время;

4) желательно, чтобы вещество имело возможно больший грамм-эквивалентный вес; в этом случае берут бо́льшую навеску, что уменьшает относительную ошибку взвешивания.

Если вещество не удовлетворяет перечисленным требованиям, то сначала приготовляют раствор приблизительно необходимой концентрации. Одновременно с этим готовят соответствующий титрованный раствор другого вещества для установки титра первого раствора. Оттитровав один раствор другим и зная титр одного из них, вычисляют титр другого раствора. Например, титр раствора NaOH можно установить по раствору щавелевой кислоты, которая путем перекристаллизации получается химически чистой, отвечающей формуле $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Титр раствора щавелевой кислоты находят делением величины точной навески в граммах на объем раствора в миллилитрах.

Титр раствора часто рассчитывают не по растворенному веществу, а по определяемому элементу или веществу. Если, например, раствор перманганата калия предназначен для определения железа и титр его равен $T_{KMnO_4} = 0{,}003098$ *г/мл*, то 1 *мл* этого раствора соответствует 0,005474 *г* железа. Таким образом, титр раствора перманганата по железу: $T_{KMnO_4/Fe} = 0{,}005474$ *г/мл*.

Часто титр раствора устанавливают по определяемому элементу, пользуясь так называемыми «стандартными образцами» с точно известным содержанием определяемого элемента. Например, при определении марганца в сталях титр раствора арсенита (или арсенит-нитрита) натрия устанавливают по стандартному образцу стали с известным содержанием марганца. Титр раствора по стандартному образцу необходимо устанавливать в условиях выполнения анализа.

Наиболее часто в аналитической практике пользуются децинормальными ($0{,}1\,N$), пятисантинормальными ($0{,}05\,N$) и двусантинормальными ($0{,}02\,N$) растворами.

Удобство работы с растворами одинаковой нормальной концентрации состоит в том, что в этом случае одинаковые их объемы содержат одно и то же число грамм-эквивалентов веществ и поэтому при реакциях между ними расходуются одинаковые объемы растворов. Например, на титрование 20 *мл* $0{,}1\,N$ раствора щелочи будет израсходовано 20 *мл* $0{,}1\,N$ раствора кислоты. Если же нормальность двух растворов различна, то расход растворов при титровании будет обратно пропорционален их нормальности. Например, на титрование 20 *мл* $0{,}1\,N$ раствора щелочи пойдет 10 *мл* $0{,}2\,N$ раствора кислоты или 40 *мл* $0{,}05\,N$ раствора кислоты.

Произведение объемов двух растворов на их нормальности есть величина постоянная:

$$v_1 \cdot N_1 = v_2 \cdot N_2 \text{ или } \frac{v_1}{v_2} = \frac{N_2}{N_1}.$$

Это позволяет вычислить нормальность одного раствора, если известна нормальность и израсходованный объем второго раствора (и взятый объем раствора для титрования).

Для установления величины грамм-эквивалента вещества исходят из уравнения реакции, в которой это вещество участвует.

Величина грамм-эквивалента одного и того же вещества зависит от реакции, в которую она вступает. Покажем это на примере тиосульфата натрия. При взаимодействии тиосульфата с соляной кислотой по уравнению



$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + SO_2 + S$$

каждая молекула $Na_2S_2O_3$ взаимодействует с двумя молекулами HCl. Следовательно, в этой реакции грамм-эквивалент $Na_2S_2O_3$ равен половине его молекулярного веса:

$$Э_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = \frac{M}{2} = \frac{248{,}18}{2} = 124{,}09 \text{ г}.$$

При взаимодействии тиосульфата натрия с иодом



$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

два иона $S_2O_3^{2-}$ отдают два электрона двум атомам иода, которые при этом переходят в ионы J^-. Следовательно, одному иону иода

соответствует одна молекула $Na_2S_2O_3$. Величина грамм-эквивалента $Na_2S_2O_3$ в этой реакции равна величине его грамм-молекулы:

$$Э_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = M = 248,18\ г.$$

Для того чтобы вычислить титр раствора T по его нормальности N, необходимо величину нормальности разделить на 1000 и умножить на величину грамм-эквивалента вещества $Э$:

$$T = \frac{N}{1000} \cdot Э.$$

Например, требуется вычислить титр 0,09865 N раствора соляной кислоты (грамм-эквивалент соляной кислоты равен 36,46):

$$T_{HCl} = \frac{0,09865}{1000} \cdot 36,46 = 0,003597\ г/мл.$$

ПРОВЕРКА ЕМКОСТИ МЕРНОЙ ПОСУДЫ

Мерная посуда (мерные колбы, пипетки и бюретки) для выполнения точных аналитических и препаративных работ должна быть всегда проверена путем определения веса чистой воды, заполняющей указанный на посуде объем, или воды, вылитой из нее (при определенной температуре). По весу воды и устанавливают емкость мерной посуды.

Допустимы следующие пределы погрешностей для стеклянной мерной посуды (в *мл*):

Пипетки

Емкость	2	5	10	25	50	100	200
Отклонеиие	±0,006	±0,01	±0,02	±0,04	±0,05	±0,08	±0,10

Бюретки

Емкость	5	10	30	40	50	100
Отклонеиие	±0,01	±0,02	±0,03	±0,04	±0,05	±0,08

Мерные колбы

Емкость	25	50	100	200	500	1000	2000
Отклонение	±0,03	±0,05	±0,08	±0,10	±0,15	±0,30	±0,50

Проверка емкости мерной посуды осложняется тем, что плотность воды изменяется с изменением температуры. Кроме того, взвешивание приходится производить не в пустоте, а на воздухе.

Для облегчения расчетов составлена таблица (табл. 15) для приведения объема воды к объему, занимаемому ею при 20° С. Таблица учитывает поправки на тепловое расширение воды и стекла посуды, а также на различие плотности воды и разновеса при взвешивании на воздухе латунным разновесом (средняя плотность латуни 8,4).

Таблица 15

Приведение объема воды к объему, занимаемому ею при 20 °С

Температура, °С	Вес воды (в *г*), который при 20° С в стеклянной посуде занимает объем, равный 1000 *мл*			
	при давлении (*мм* рт. ст.)			
	760	740	720	700
9	998,43	998,46	998,49	998,52
10	998,39	998,42	998,45	998,48
11	998,31	998,34	998,37	998,40
12	998,23	998,26	998,29	998,32
13	998,14	998,17	998,20	998,23
14	998,04	998,07	998,10	998,10
15	997,93	997,96	997,99	998,02
16	997,80	997,83	997,86	997,88
17	997,65	997,68	997,71	997,73
18	997,51	997,54	997,57	997,59
19	997,34	997,37	997,40	997,42
20	997,18	997,21	997,24	997,26
21	997,00	997,03	997,06	997,08
22	996,80	996,83	996,86	996,88
23	996,61	996,64	996,67	996,69
24	996,39	996,42	996,45	996,47
25	996,18	996,21	996,23	996,26
26	995,94	995,97	995,99	996,02
27	995,70	995,73	995,75	995,78
28	995,45	995,48	995,50	997,53
29	995,19	995,22	995,24	995,27
30	994,92	994,95	994,97	995,00
31	994,64	994,67	994,69	994,72
32	994,35	994,38	994,40	994,43
33	994,06	994,09	994,11	994,14
34	993,75	993,78	993,80	993,85
35	993,45	993,48	993,50	993,53

Температура 20° С принята за стандартную.

В табл. 15 указывается количество воды в граммах для температур от 9 до 35° С, которое следует отвесить, зафиксировав температуру и барометрическое давление в момент опыта, для того чтобы занимаемый ею в стеклянной мерной посуде объем был равен при 20° С точно 1000 *мл*. При проверке калибровки посуды дистиллированную воду выдерживают вместе с посудой в комнате, где будет

производиться взвешивание, не менее одного часа, чтобы вода и посуда приняли температуру окружающего воздуха.

В таблице приведены данные для атмосферного давления от 700 до 760 *мм*. Если атмосферное давление не совпадает точно с приведенным в таблице, а имеет какое-либо промежуточное значение, то берут наиболее близкое его значение. Интерполированием можно найти точное значение, но это практически не требуется, так как ошибка при этом настолько мала, что ею можно пренебречь.

Ошибка в измерении температуры на 1° С приводит к ошибке в определении емкости мерной посуды примерно на 0,02%.

Пипетки. Правильное и хорошо воспроизводимое отмеривание объема пипеткой зависит от способа выливания из нее жидкости. Рекомендуется следующий способ: следует держать пипетку вертикально, прислонив кончик ее к стенке стакана, по истечении всей жидкости пипетку выдерживают в таком положении еще 5 сек. и, не стряхивая последней капли, отнимают ее от стенки стакана.

Как при проверке пипетки, так и в процессе работы необходимо всегда применять один и тот же способ выливания из нее жидкости.

Для проверки емкости пипетки набирают в нее воду до метки и сливают ее указанным способом во взвешенный бюкс с крышкой, затем закрывают бюкс и взвешивают его с точностью до 0,001 *г*. Температуру воды принимают равной температуре воздуха. Производят не менее трех определений и находят среднее.

По табл. 15 находят вес, который должна иметь вода в номинальном объеме при данной температуре и атмосферном давлении. Разница между табличным и фактическим весом воды указывает, на сколько миллилитров отклоняется полученная емкость пипетки от обозначенного на ней объема.

Пример. Номинальная емкость пипетки 25,0 *мл*. Температура воздуха (и воды) 23° С, атмосферное давление 742 *мм*. Средний вес наполнявшей пипетку воды оказался равным 24,884 *г*; по таблице вес воды должен быть:

$$\frac{996{,}64 \cdot 25}{1000} = 24{,}916 \text{ г}.$$

Разница в весе составляет: 24,916—24,884 = 0,032 *мл*. Объем проверяемой пипетки меньше на 0,032 *мл*, т. е. он равен 25,0—0,032 = 24,968 *мл*.

Вычисление можно сделать и иначе, а именно поделить найденный на опыте вес воды в объеме пипетки (24,884) на вес воды, отвечающей емк. 1 *мл* при данных условиях. Он составляет 0,001 от табличной величины 996,64, т. е. равен 0,99664.

Объем пипетки будет:

$$\frac{24{,}884}{0{,}99664} = 24{,}968 \text{ мл}.$$

Эту величину и следует всегда употреблять в расчетах при пользовании данной пипеткой (округленно 24,97 *мл*).

Бюретки. Емкость бюретки проверяют с интервалами в 5 или 10 *мл*. Взвешивание воды с точностью до 0,001 *г* производят, как при проверке пипетки. Делают не менее трех определений, среднюю величину округляют до сотых долей грамма. Все интервалы объемов измеряют от «0» (нуля).

Пример. Проведена проверка калибровки бюретки емк. 50 *мл* через каждые 10 *мл* при 23° С и давлении 742 *мм*. Результаты проверки приведены в табл. 16. Для интервала 0,00—10,00 *мл* средний вес из трех взвешиваний оказался равным 9,98 *г*, в то время как вес в этом интервале (10 *мл*) должен быть равен (ожидаемый вес):

$$\frac{996{,}64 \cdot 10}{1000} = 9{,}966 \text{ г, округленно } 9{,}97 \text{ г}.$$

Следовательно, истинный объем больше номинального на 9,98—9,97 = 0,01 *мл*.

Таблица 16

Результаты проверки калибровки бюретки

Интервал, *мл*	Вес воды, *г*	Ожидаемый вес, *г*	Истинный объем, *мл*	Поправка, *мл*
0,00—10,00	9,98	9,97	10,01	+0,01
0,00—20,00	19,92	19,93	19,99	—0,01
0,00—30,00	29,88	29,90	29,98	—0,02
0,00—40,00	39,86	39,85	40,01	+0,01
0,00—50,00	49,83	49,83	50,00	±0,00

При пользовании бюреткой в получаемые отсчеты вносят поправки в соответствии с результатами поверочной калибровки или пользуются поправочной кривой, вычерченной по данным таблицы.

Мерные колбы. Вычисляют вес, который должна иметь вода в объеме колбы. Затем на чашку технических весов помещают вымытую и высушенную колбу и разновес, соответствующий вычисленному весу воды в объеме мерной колбы, и уравновешивают другую чашку весов дробью или разновесом. Затем убрав с первой чашки разновес, наливают в колбу воду до метки. Если при этом чашки весов окажутся в равновесии, то колба калибрована правильно. Если равновесие будет нарушено, то добавляют или убирают разновес до уравновешивания чашек весов. Прибавленный или снятый разновес (вес) и будет являться поправкой к номинальной емкости колбы.

Пример. Вес воды в объеме мерной колбы емк. 250 *мл* при 23° С и атмосферном давлении 742 *мм* должен быть:

$$\frac{996,64 \cdot 250}{1000} = 249,16 \text{ г};$$

при проверке он оказался больше на 0,10 *г*. Следовательно, объем мерной колбы равен 250 + 0,10 = 250,10 *мл*.

ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ

В перманганатометрии в качестве титрованного рабочего раствора применяют раствор перманганата калия. Всегда готовят приблизительно 0,1 или 0,05 *N* растворы перманганата калия, а затем устанавливают их титр.

Калий марганцевокислый
(перманганат калия)

$KMnO_4$ **Мол. вес 158,036**

Марганцевокислый калий — темно-фиолетовые, почти черные, с металлическим блеском кристаллы. Пл. 2, 71.

Растворим в воде с фиолетовым окрашиванием; сильно разбавленные водные растворы имеют розовый цвет.

Растворимость перманганата в 100 *мл* воды: 2,83 *г* при 0° С; 25 *г* при 65°; 32,3 *г* при 75° С. Растворим также в метиловом спирте, ацетоне и уксусной кислоте. Разлагается этанолом.

При прокаливании $KMnO_4$ разлагается с выделением кислорода:



$$4KMnO_4 = 2K_2MnO_3 + 2MnO_2 + 3O_2.$$

Хранят в банках темного стекла с притертой пробкой.

Имеющиеся в продаже препараты х. ч. или ч. д. а. содержат 99,5% $KMnO_4$.

Для очистки перекристаллизацией растворяют 250 *г* перманганата калия в 800 *мл* горячей (80° С) воды. Горячий раствор фильтруют с отсасыванием через стеклянную фильтрующую воронку № 2 или 3, фильтрат быстро переливают в фарфоровую чашку и охлаждают при непрерывном помешивании. Выделившиеся мелкие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием на пористом стеклянном фильтре. Промывают небольшим количеством холодной воды и сушат на стекле в сушильном шкафу при 80—90° С или на воздухе при комнатной температуре.

Перманганат калия — сильный окислитель. При соприкосновении с веществами, способными окисляться, перманганат разлагается с выделением бурого осадка двуокиси марганца.

Растворы перманганата хранят в бутылях темного стекла. Не сильно разбавленные растворы перманганата в темноте не изменяются сравнительно долго. Разбавленные растворы (0,01 *N*) разлагаются гораздо быстрее, чем концентрированные (0,1 *N*).

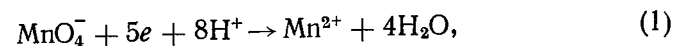
Органические вещества способствуют быстрому разложению растворов перманганата, поэтому при хранении или во время работы необходимо избегать соприкосновения раствора с каучуком, фильтровальной бумагой и т. п. Фильтруют растворы перманганата калия только через волокнистый асбест или стеклянную вату.

Перманганат калия очень энергично окисляет многие органические вещества. Глицерин воспламеняется при добавлении порошка перманганата. Смесь порошка перманганата с концентрированной серной кислотой вызывает воспламенение спирта, бумаги или ваты, смоченной этанолом.

Окислительный потенциал перманганата $E_{KMnO_4/Mn^{2+}} = +1,51$ *в*.

В зависимости от кислотности перманганат восстанавливается до двухвалентного марганца, MnO_2 или K_2MnO_4.

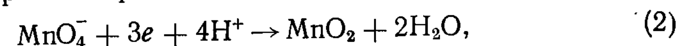
В кислой среде реакция протекает с присоединением пяти электронов:



$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O, \qquad (1)$$

причем образуются ионы двухвалентного марганца Mn^{2+}.

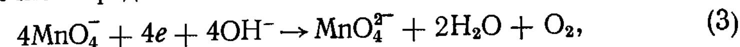
В недостаточно кислой или нейтральной среде ион MnO_4^- принимает только три электрона:



$$MnO_4^- + 3e + 4H^+ \rightarrow MnO_2 + 2H_2O, \qquad (2)$$

при этом образуется бурый осадок двуокиси марганца MnO_2.

В щелочной среде ион MnO_4^- принимает один электрон:



$$4MnO_4^- + 4e + 4OH^- \rightarrow MnO_4^{2-} + 2H_2O + O_2, \qquad (3)$$

причем образуется ион марганцовистой кислоты MnO_4^{2-} зеленого цвета.

Перманганатометрические определения почти всегда выполняют в кислой среде и очень редко в слабокислой или нейтральной среде. Это объясняется тем, что образование темно-бурого осадка двуокиси марганца затрудняет установление окончания титрования, в то время как в кислой среде образуется бесцветный ион Mn^{2+}. При титровании всегда прибавляют некоторый избыток кислоты по сравнению с требующимся теоретически. Избыток кислоты реакции не мешает.

Грамм-эквивалент перманганата равен его молекулярному весу, деленному на число электронов, принимаемых семивалентным марганцем в данной реакции. Так как в зависимости от кислотности марганец в перманганате калия принимает разное число электронов, то и грамм-эквивалент перманганата будет в каждом случае различным.

Для реакции окисления в кислой среде по уравнению (1) грамм-эквивалент $KMnO_4$ равен

$$Э_{KMnO_4} = \frac{M}{5} = \frac{158,036}{5} = 31,607 \text{ г.}$$

Для реакции окисления в нейтральной или слабокислой среде по уравнению (2) грамм-эквивалент $KMnO_4$ равен

$$Э_{KMnO_4} = \frac{M}{3} = \frac{158,036}{3} = 52,679 \text{ г.}$$

Приготовление раствора перманганата калия

Поскольку перманганатом калия обычно пользуются для титрования в кислой среде, то и растворы его готовят, исходя из грамм-эквивалента, равного 31,607 *г*. Для приготовления 1 *л* 0,1 *N* раствора перманганата требуется растворить 31,607·0,1=3,1607 *г* $KMnO_4$ в 1 *л* воды. Кристаллический перманганат калия обычно содержит ряд примесей, особенно двуокись марганца. Кроме того, в первые дни после приготовления раствора происходит окисление случайных органических веществ, содержащихся в дистиллированной воде, вследствие чего концентрация раствора перманганата калия постепенно изменяется. Поэтому сначала готовят раствор перманганата калия приблизительно требуемой концентрации.

Навеску перманганата калия (х. ч. или ч. д. а.) из расчета 3,2 *г* на 1 *л*, взвешивают на техно-химических весах на часовом стекле или в бюксе. Точное взвешивание на аналитических весах не имеет смысла. Крупнокристаллический перманганат калия предварительно растирают в фарфоровой ступке.

Взятую навеску $KMnO_4$ пересыпают в стакан емк. 0,5 *л* или 1 *л*, в зависимости от ее величины, и приливают 250 или 500 *мл* прокипяченной и охлажденной дистиллированной воды, перемешивают стеклянной палочкой, дают раствору отстояться 10 мин. и сливают (декантируют) раствор в приготовленную для него посуду темного стекла — чисто вымытую и сполоснутую дистиллированной водой склянку или бутыль. В стакан снова приливают 250 или 500 *мл* воды, перемешивают и снова декантируют раствор в склянку. Этот процесс повторяют до растворения всего перманганата калия. На дне стакана обычно остается некоторое количество нерастворимых примесей (главным образом бурый осадок MnO_2), которые выбрасывают.

После каждой декантации склянку с раствором взбалтывают, а после вливания последней порции раствора и оставшегося количества воды раствор перемешивают, закрыв бутыль стеклянной притертой пробкой и затем оставляют на 7—10 дней в темноте. За это время окисляются все случайные органические примеси в воде, а образовавшаяся двуокись марганца осядет на дно. По прошествии

указанного времени раствор осторожно сливают при помощи стеклянного сифона или фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель с пористой пластинкой (через волокнистый асбест или стеклянную вату). Через бумажный фильтр раствор перманганата фильтровать нельзя. Титр выстоявшегося и профильтрованного раствора, защищенного от пыли и испарения, практически не изменяется длительное время. За 4 месяца он понижается на 0,5%; если раствор не фильтровался, то за то же время титр уменьшается на 5%.

Титр перманганата уменьшается вследствие окисления органических загрязнений, находящихся в воде, а также вследствие того, что перманганат постепенно разлагается с выделением кислорода. В нейтральных растворах скорость разложения очень мала, но она увеличивается при подкислении раствора. Разложение перманганата ускоряется также действием света, а особенно каталитически присутствием MnO_2 и ионов Mn^{2+}.

Перманганат калия в холодной воде растворяется довольно медленно; его можно растворять в горячей воде.

Для быстрого приготовления 0,1 *N* раствора перманганата 3,2 *г* $KMnO_4$ (х. ч.) растворяют, как описано выше, в 1 *л* воды, нагревают раствор до кипения и выдерживают его при этой температуре на водяной бане в течение 1 часа. Затем раствор фильтруют через асбест, стеклянную вату или фильтрующую воронку со стеклянной пористой пластинкой в склянку с притертой пробкой. После охлаждения раствора до комнатной температуры устанавливают его титр.

Если титр раствора перманганата уменьшился на 1%, то необходимо через несколько дней его снова проверить; если титр раствора прогрессивно убывает, то таким раствором пользоваться нельзя. Препарат, из которого готовился раствор, следует очистить перекристаллизацией или вообще изъять из употребления.

Растворы перманганата калия хранят в склянках темного стекла или склянках, покрытых снаружи черным лаком или оклеенных черной бумагой. Можно покрывать склянки чехлами из черной хлопчатобумажной ткани. Склянки с запасными растворами $KMnO_4$ хранят в темном шкафу.

Титр 0,1 *N* раствора перманганата калия проводят не реже чем через один-два месяца.

Следует избегать соприкосновения раствора перманганата с резиновыми трубками или пробками. При титровании необходимо пользоваться бюреткой со стеклянным краном.

Для приготовления 0,01 *N* раствора перманганата отбирают пипеткой 100 *мл* 0,1 *N* раствора, переносят в мерную колбу емк. 1 *л* и разбавляют до метки бидистиллированной водой, перегнанной с несколькими кристалликами перманганата. 0,01 *N* раствор довольно быстро разлагается и изменяет свой титр; его следует приготовлять незадолго перед использованием.

Устойчивый длительное время 0,01 N раствор перманганата готовят растворением 0,32 *г* $KMnO_4$ (х. ч.) в 1 *л* дистиллированной воды. Раствор сначала выдерживают в течение 1 часа на кипящей водяной бане, а затем кипятят несколько минут. После охлаждения раствор фильтруют через стеклянную фильтрующую воронку с пористой пластинкой в темную склянку. Титр такого раствора не изменяется 2—3 мес.

Стандартизация раствора перманганата калия

Под стандартизацией раствора понимают процесс определения его нормальности или титра.

Для стандартизации растворов перманганата калия чаще всего используют щавелевую кислоту $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, оксалат натрия $Na_2C_2O_4$, оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, мышьяковистый ангидрид As_2O_3, металлическое железо, соль Мора $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ и т. д.

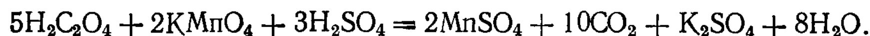
Лучшими веществами для стандартизации раствора перманганата калия являются щавелевая кислота, оксалат натрия и оксалат аммония.

а) Стандартизация по щавелевой кислоте.

Щавелевая кислота $COOH \cdot COOH \cdot 2H_2O$ (мол. вес 126,064) при 189° С плавится и разлагается с образованием CO, CO_2 и H_2O. Имеющиеся в продаже препараты (х. ч.) содержат 99,8% $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

При температуре выше 30° С начинается потеря кристаллизационной воды, при 100° С происходит полное обезвоживание. Безводная щавелевая кислота сильно гигроскопична и снова поглощает влагу из воздуха.

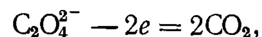
Перманганат калия взаимодействует со щавелевой кислотой по уравнению



$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Применяемая щавелевая кислота должна быть химически чистой, ее состав должен строго соответствовать формуле $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Щавелевую кислоту подвергают очистке путем перекристаллизации и для установки нормальности раствора перманганата применяют только свежеперекристаллизованную щавелевую кислоту, так как она при хранении может терять часть кристаллизационной воды.

Как видно из уравнения реакции, с двумя молекулами $KMnO_4$ реагирует пять молекул $H_2C_2O_4$. Ионы $C_2O_4^{2-}$ окисляются с отдачей двух электронов



$$C_2O_4^{2-} - 2e = 2CO_2,$$

откуда грамм-эквивалент щавелевой кислоты равен половине ее молекулярного веса

$$Э_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = \frac{126,064}{2} = 63,032\ г.$$

П е р е к р и с т а л л и з а ц и я щ а в е л е в о й к и с л о т ы. Для приготовления 1 *л* 0,1 N раствора щавелевой кислоты требуется 63,032·0,1=6,3032 *г* перекристаллизованной щавелевой кислоты.

Для перекристаллизации 100 *г* щавелевой кислоты отвешивают на техно-химических весах, помещают в стакан емк. 300 *мл*, приливают 150 *мл* горячей воды и нагревают на газовой горелке (на сетке) до ее полного растворения, непрерывно перемешивая стеклянной палочкой. Горячий раствор фильтруют через бумажный складчатый фильтр. Воронку и фильтр берут таких размеров, чтобы вместился сразу весь горячий раствор. Воронку следует употреблять с укороченной трубкой, так как длинная трубка забивается кристаллами. Большие количества раствора необходимо фильтровать через воронку для горячего фильтрования. Если при фильтровании раствора в воронке выделились кристаллы, то их растворяют в небольшом объеме горячей воды и затем фильтрат упаривают до первоначального объема.

Для того чтобы ускорить кристаллизацию, стакан с профильтрованным насыщенным раствором $H_2C_2O_4$ помещают для охлаждения в кристаллизатор емк. 2—3 *л*, наполненный холодной водопроводной водой, и перемешивают; при появлении кристаллов перемешивание ускоряют. По охлаждении раствора перемешивание продолжают еще 10 мин. При этом получаются мелкие кристаллы щавелевой кислоты.

Выделившиеся кристаллы отделяют от маточного раствора путем фильтрования под вакуумом. Для этого в фарфоровую воронку Бюхнера помещают сначала фильтр, закрывающий только ее дно. Затем кладут второй фильтр, несколько большего размера. Фильтры смачивают водой из промывалки и отсасывают при помощи водоструйного насоса; при этом фильтры плотно присасываются ко дну воронки. Весь раствор с кристаллами выливают в воронку. Кристаллы, оставшиеся на стенках стакана, отделяют стеклянной палочкой. Затем включают насос и производят отсасывание до тех пор, пока из трубки воронки не прекратится стекание капель раствора в колбу, а кристаллы в воронке не станут белоснежными.

Кристаллическую щавелевую кислоту вместе с фильтрами извлекают из воронки и помещают на сложенный вдвое лист фильтровальной бумаги. Оставшиеся на стенках воронки кристаллы счищают стеклянной палочкой. Кристаллы распределяют равномерно по бумаге, накрывают их вторым листом фильтровальной бумаги и тщательно отжимают. Когда бумага станет влажной, ее заменяют новой и снова отжимают; этот процесс повторяют до тех пор, пока бумага перестанет увлажняться. При каждой смене бумаги

кристаллы разрыхляют и перемешивают стеклянной палочкой. Их сушат до тех пор, пока они перестанут прилипать к стеклянной палочке или будут отставать от нее при легком постукивании. После этого их оставляют на воздухе еще полчаса, распределив тонким слоем на листе фильтровальной бумаги. Выход — около 70 *г*.

Полученную таким образом кристаллическую щавелевую кислоту хранят в плотно закрытой банке или бюксе.

П р и г о т о в л е н и е 0,1 N р а с т в о р а щ а в е л е в о й к и с л о т ы. 0,1 N раствор щавелевой кислоты для стандартизации 0,1 N раствора $KMnO_4$ обычно приготовляют в количестве 250—500 *мл*, но не больше, так как щавелевая кислота в растворе постепенно разлагается и долго храниться не может.

Для приготовления 0,5 *л* 0,1 N раствора щавелевой кислоты требуется $0{,}5 \cdot 0{,}1 \cdot 63{,}032 = 3{,}1516$ *г*. Взвешивание производят на аналитических весах на часовом стекле или в бюксе. Затем навеску щавелевой кислоты переводят в мерную колбу емк. 0,5 *л*, используя небольшую воронку; щавелевую кислоту ссыпают в воронку, а часовое стекло (или бюкс) снова взвешивают. Таким образом, количество $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ находят по разности. Воронку тщательно смывают несколько раз водой из промывалки; всего расходуется 150—200 *мл* воды. Содержимое колбы осторожно перемешивают до полного растворения щавелевой кислоты, следя при этом, чтобы капли раствора не попали на горло колбы выше метки. Затем содержимое колбы доводят водой до метки, колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают, переворачивая ее несколько раз вверх дном.

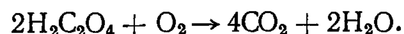
Если навеска щавелевой кислоты была 3,2216 *г*, то титр раствора равен

$$T_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = \frac{3{,}2216}{500} = 0{,}006443 \text{ г/мл.}$$

Нормальность раствора щавелевой кислоты

$$N_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = \frac{3{,}2216 \cdot 1000}{63{,}032 \cdot 500} = 0{,}1022.$$

Щавелевая кислота в растворенном виде при хранении медленно разлагается под влиянием кислорода воздуха на свету:



$$2H_2C_2O_4 + O_2 \rightarrow 4CO_2 + 2H_2O.$$

Поэтому растворы хранят в темноте.

Щавелевую кислоту в растворе во время хранения разлагают также плесневые грибки. Поэтому к раствору щавелевой кислоты добавляют 300 *мл* разбавленной 1 : 5 серной кислоты на 1 *л* раствора. Такой раствор устойчив в течение нескольких месяцев.

Т и т р о в а н и е. Для стандартизации раствора перманганата отбирают пипеткой или при помощи бюретки 3—4 порции по 25,0 *мл* раствора щавелевой кислоты в конические колбы для титрования.

В каждую колбу приливают по 15 *мл* 2 N раствора серной кислоты и нагревают до 80—90° С (но не до кипения!), затем медленно титруют раствором перманганата, подложив под колбу лист белой бумаги для лучшего наблюдения изменения окраски. Титровать рекомендуется быстро падающими каплями перманганата, при этом раствор необходимо хорошо перемешивать. К концу титрования содержимое колбы подогревают и дотитровывают раствор $H_2C_2O_4$, добавляя по каплям перманганат до появления едва заметного на белом фоне устойчивого бледно-розового окрашивания. Отсчет по бюретке с перманганатом производят по верхнему краю мениска.

Первое титрование обычно дает лишь ориентировочное значение отсчета по бюретке, которое указывает, где следует ожидать конечную точку титрования. Из отсчетов титрования 3—4 последующих проб вычисляют среднее значение. Отсчеты по бюретке делают до сотых долей миллилитра.

Допустим, что при трех титрованиях было израсходовано 25,45; 25,50 и 25,47 *мл* раствора. Находим среднее:

$$\frac{25{,}45 + 25{,}50 + 25{,}47}{3} = 25{,}47 \text{ мл.}$$

По взятым для титрования объемам и нормальности раствора щавелевой кислоты вычисляем нормальность раствора перманганата:

$$v_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \cdot N_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = v_{KMnO_4} \cdot N_{KMnO_4},$$

$$25{,}0 \cdot 0{,}10222 = 25{,}47 \cdot N_{KMnO_4},$$

откуда

$$N_{KMnO_4} = \frac{25{,}0 \cdot 0{,}1022}{25{,}47} = 0{,}1003.$$

Титр перманганата

$$T_{KMnO_4} = \frac{N_{KMnO_4} \cdot Э_{KMnO_4}}{1000} = \frac{0{,}1003 \cdot 31{,}607}{1000} = 0{,}003171 \text{ г/мл.}$$

Такой способ установки титра называется способом пипетирования, но существует другой способ, называемый методом отдельных навесок.

Для установки титра берут 3—4 отдельных навески свежеперекристаллизованной щавелевой кислоты в колбы для титрования емк. 250 *мл* и растворяют их в произвольном объеме (50—100 *мл*) воды. Добавляют по 10 *мл* 2 N серной кислоты, нагревают до 80—90° С и титруют, как описано выше. Величина навески должна быть такой, чтобы расходовалось примерно около 25 *мл* 0,1 N раствора перманганата, т. е. навеска щавелевой кислоты должна быть

$$\frac{63{,}032 \cdot 0{,}1 \cdot 25}{1000} \approx 0{,}16 \text{ г.}$$

По результатам титрований рассчитывают нормальности, а затем находят среднее значение из нескольких близко сходящихся определений. Если одна из навесок щавелевой кислоты была 0,1617 *г* и на ее титрование было затрачено 25,40 *мл* раствора перманганата, то какова нормальность раствора перманганата?

Нормальность раствора $KMnO_4$ вычисляем по формуле

$$N = \frac{n \cdot 1000}{Э \cdot v},$$

где n — величина навески, *г*;

$Э$ — грамм-эквивалент стандартного вещества;

v — объем раствора, пошедшего на титрование навески, *мл*;

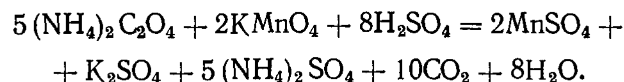
$$N = \frac{0,1617 \cdot 1000}{63,032 \cdot 25,40} = 0,1010.$$

б) Стандартизация по оксалату аммония или оксалату натрия. *Аммоний щавелевокислый* $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (оксалат аммония, мол. вес 142,11) — белое кристаллическое вещество. Пл. 1,50. Растворим в воде. Мало растворим в этаноле. Имеющиеся в продаже препараты х. ч. или ч. д. а. содержат 99,8% $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$. Реактив устойчив при хранении на воздухе. Очистку производят перекристаллизацией.

При нагревании от 68 до 133° С теряет одну молекулу воды, при нагревании выше 182° С разлагается.

Оксалат аммония можно приготовить из щавелевой кислоты и аммиака. 104 *г* щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ растворяют в 160 *мл* воды при нагревании до 60° С и раствор фильтруют через складчатый фильтр или воронку горячего фильтрования. Фильтрат собирают в фарфоровую чашку, в которой находится 142 *мл* концентрированного аммиака. Раствор охлаждают холодной водой при непрерывном помешивании. Выпавшие кристаллы сразу же отфильтровывают с отсасыванием и сушат на воздухе при комнатной температуре.

Оксалат аммония взаимодействует с перманганатом по уравнению



$$5(NH_4)_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + $$
$$+ K_2SO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O.$$

Грамм-эквивалент оксалата аммония

$$Э_{(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O} = \frac{M}{2} = \frac{142,11}{2} = 71,055.$$

Для стандартизации раствора перманганата берут три-четыре навески оксалата аммония примерно по 0,18 *г*, помещают в колбы для титрования, растворяют в 25 *мл* воды, прибавляют по 20 *мл* 2 N раствора H_2SO_4 и нагревают до 70—80° С на водяной бане, не доводя до кипения.

Горячий раствор титруют перманганатом до появления слабо-розового окрашивания. Первые капли прибавленного перманганата обесцвечиваются медленно, затем реакция ускоряется.

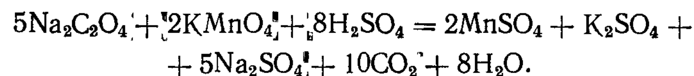
Для титрования методом пипетирования готовят 250 или 500 *мл* 0,1 N раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ в мерной колбе. Для получения 500 *мл* 0,1 N раствора требуется теоретически 3,5528 *г* $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, а для 250 *мл* — 1,7764 *г*. По навеске и объему вычисляют нормальность приготовленного раствора оксалата аммония.

Отбирают пипеткой 25,0 *мл* раствора оксалата аммония в колбу для титрования, добавляют 20 *мл* 2 N раствора H_2SO_4, нагревают до 70—80° С и титруют раствором перманганата до появления устойчивого слабо-розового окрашивания. Вблизи конечной точки раствор подогревают и дотитровывают. Вычисляют нормальность раствора перманганата или его титр. Если, например, на 25,0 *мл* раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ с $N = 0,1015$ пошло 25,62 *мл* раствора $KMnO_4$, то нормальность раствора перманганата будет

$$N_{KMnO_4} = \frac{25,0 \cdot 0,1015}{25,62} = 0,09906.$$

Натрий щавелевокислый $Na_2C_2O_4$ (оксалат натрия, мол. вес 133,998) — белый кристаллический порошок, кристаллизуется без воды.

Растворимость оксалата натрия в 100 *мл* воды: при 10° С — 2,77 *г*; при 20° С — 3,30 *г*; при 80° С — 5,54 *г*. Нерастворим в этаноле. Начинает разлагаться при температуре выше 240° С на Na_2CO_3 и CO. Негигроскопичен. После перекристаллизации высушивают в сушильном шкафу при 105—110° С. Имеющийся в продаже препарат х. ч. содержит 99,8% $Na_2C_2O_4$. Взаимодействует с перманганатом по уравнению



$$5Na_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 +$$
$$+ 5Na_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O.$$

Грамм-эквивалент оксалата натрия равен:

$$Э_{Na_2C_2O_4} = \frac{M}{2} = \frac{133,998}{2} = 66,999 \text{ г}.$$

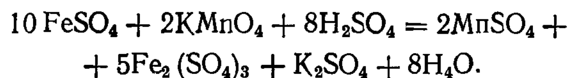
Из перекристаллизованного и высушенного препарата готовят раствор необходимой нормальности. Берут три-четыре аликвотные части по 25,0 *мл* пипеткой. К каждому раствору в колбе приливают по 15 *мл* 2 N серной кислоты, нагревают до 80—90° С и титруют точно так же, как и щавелевую кислоту, до появления слабо-розового окрашивания.

Для стандартизации 0,1 N раствора $KMnO_4$ методом отдельных навесок берут несколько навесок оксалата натрия примерно по 0,17 *г*, растворяют каждую из них в 50—100 *мл* воды, добавляют по 15 *мл* 2 N серной кислоты, нагревают до 80—90° С и титруют до появления слабо-розового окрашивания. Титр и нормальность вычисляют, как указано выше (стр. 135, 136).

в) Стандартизация по металлическому железу.

Для стандартизации раствора перманганата пользуются фортепьянной проволокой, содержание железа в которой точно известно и не ниже чем 99,5%. Применяют также железо, полученное электролитическим путем.

Двухвалентное железо Fe^{2+} окисляется перманганатом калия по уравнению



$$10\,FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + $$
$$+ 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Грамм-эквивалент металлического железа равен его грамм-атому

$$Э_{Fe} = A_{Fe} = 55{,}847.$$

Для стандартизации 0,1 N раствора перманганата готовят 250 *мл* 0,1 N раствора соли железа, растворяя ~1,4 *г* (точная навеска) чистого металлического железа.

Железную проволоку предварительно хорошо очищают наждачной бумагой от окислов железа. Растворяют железо в разбавленной серной кислоте. Для того чтобы двухвалентное железо не окислялось кислородом воздуха при растворении, добавляют карбонат натрия или магния, которые под действием серной кислоты выделяют CO_2.

В колбу с навеской металлического железа добавляют 0,3—0,5 *г* $NaHCO_3$ или $MgCO_3$ приливают 80 или 100 *мл* разбавленной 1 : 9 серной кислоты, закрывают колбу пробкой с клапаном Бунзена и нагревают на песчаной бане до полного растворения железа. Углекислый газ, выделяющийся при действии серной кислоты на карбонат, вытесняет из колбы воздух.

Клапан Бунзена представляет собой резиновую трубку, имеющую продольный разрез длиной 1 *см*; одним концом она надевается на короткую стеклянную трубку, вставленную в отверстие в пробке, второй конец закрыт кусочком стеклянной палочки.

После растворения навески железа раствор слабо кипятят еще несколько минут, затем охлаждают (не открывая пробки!) и быстро переливают в мерную колбу. Споласкивают колбу, в которой производилось растворение железа, несколько раз свежепрокипяченной и охлажденной водой, сливая смывные воды в ту же мерную колбу. Содержимое колбы доводят водой до метки, колбу закрывают плотно

пробкой и хорошо перемешивают Отбирают пипеткой 25,0 *мл* раствора соли железа в коническую колбу и титруют перманганатом при комнатной температуре до появления слабо-розового окрашивания.

Для стандартизации методом отдельных навесок берут 3—4 навески по 0,15—0,20 *г* металлического железа в отдельные конические колбы емк. 250 *мл*, растворяют в 40—50 *мл* H_2SO_4 (1 : 9) с добавкой 0,3—0,5 *г* $NaHCO_3$ с использованием клапана Бунзена, охлаждают и титруют.

Пример. Раствор 1,4072 *г* фортепьянной проволоки с содержанием 99,6% железа разбавлен в колбе емк. 250 *мл*. Для титрования взято три порции раствора по 25,0 *мл*; на титрование было израсходовано перманганата в среднем 24,75 *мл*.

В 250 *мл* раствора содержится двухвалентного железа:

$$\frac{1{,}4072 \cdot 99{,}6}{100} = 1{,}4016 \text{ г}.$$

В 25 *мл* раствора содержится железа:

$$\frac{1{,}4016 \cdot 25{,}0}{250} = 0{,}1402 \text{ г}.$$

Титр раствора перманганата по железу:

$$T_{Fe} = \frac{0{,}1402}{24{,}75} = 0{,}005663 \text{ г/мл}.$$

Нормальность раствора перманганата:

$$N_{KMnO_4} = \frac{0{,}005663 \cdot 1000}{55{,}847} = 0{,}1014.$$

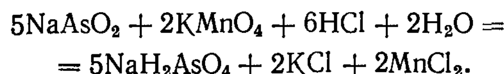
г) Стандартизация по мышьяковистому ангидриду.

Мышьяковистый ангидрид As_2O_3 (трехокись мышьяка, мышьяковистая кислота, мол. вес 197,84) — белый аморфный порошок или стекловидные куски. Образует различные модификации: кристаллический As_2O_3 — в форме правильных октаэдров или тетраэдров (пл. 3,86) или моноклинических игл и листочков (пл. 4,15); аморфный As_2O_3 — стекловидная прозрачная масса (пл. 3,74).

Растворимость в 100 *мл* воды: 1,2 *г* при 0° С; 10 *г* при 100° С. Хорошо растворим в растворах карбонатов щелочных металлов и в соляной кислоте (особенно при нагревании). Очищают его возгонкой или перекристаллизацией (см. стр. 155).

Мышьяковистый ангидрид и соли мышьяковистой кислоты являются сильнейшими ядами. Хранят их в банках, соблюдая правила для ядовитых веществ.

Перманганат калия взаимодействует с арсенитом натрия по уравнению:



$$5NaAsO_2 + 2KMnO_4 + 6HCl + 2H_2O =$$
$$= 5NaH_2AsO_4 + 2KCl + 2MnCl_2.$$

Трехвалентный мышьяк окисляется до пятивалентного. Грамм-эквивалент мышьяковистого ангидрида

$$Э_{As_2O_3} = \frac{M}{4} = \frac{197,84}{4} = 49,46\ г.$$

При титровании перманганатом калия в присутствии серной кислоты появляется желто-зеленое или коричневое окрашивание вследствие образования арсенатов трехвалентного марганца.

Реакция в солянокислой среде в присутствии катализатора протекает до конца без осложнений.

Около 0,125 *г* мышьяковистого ангидрида растворяют в 10 *мл* 3*N* раствора NaOH, приливают 15 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и 50 *мл* воды. Добавляют каплю 0,002 *М* раствора иодата калия KJO_3 как катализатор и титруют перманганатом до появления слабо-розового окрашивания.

После оттитровывания нескольких навесок мышьяковистого ангидрида вычисляют нормальность перманганата по каждой навеске, а затем из близко сходящихся результатов находят среднее.

Если, например, взято 0,1321 *г* мышьяковистого ангидрида и затрачено 27,8 *мл* раствора перманганата, то нормальность

$$N_{KMnO_4} = \frac{0,1321 \cdot 1000}{49,46 \cdot 27,8} = 0,09610.$$

Титр раствора перманганата по определяемым веществам

Титр раствора перманганата *T* по определяемому элементу (или веществу) вычисляют по формуле

$$T = \frac{N_{KMnO_4}}{1000} \cdot Э,$$

где N_{KMnO_4} — нормальность перманганата; *Э* — величина грамм-эквивалента определяемого вещества или элемента (в *г*).

Величину грамм-эквивалента находят в таблице (см. табл. 17). Например, титр 0,1000*N* раствора перманганата по железу (*Э* = =55,85)

$$T_{KMnO_4/Fe} = \frac{0,1000 \cdot 55,85}{1000} = 0,005585\ г/мл.$$

Таблица 17

Грамм-эквиваленты (*Э*) различных веществ при титровании перманганатом в кислой среде

Титруемое вещество	*Э*	lg *Э*	Титруемое вещество	*Э*	lg *Э*
$(COOH)_2 \cdot 2H_2O$	63,03	79959	Mo [Mo (V) — Mo (VI)]	95,94	98200
$(COOH)_2 \cdot$	45,02	65340	NH_2OH (по Рашигу)	16,52	21791
$(COO)_2$	44,01	64356	HNO_2	23,51	37121
Ca	20,04	30190	N_2O_3	19,00	27884
CaO	28,04	44778	NH_4NO_2	32,02	50548
$CaCO_3$	50,05	69937	$Na_2C_2O_4$	67,00	82608
Ca $(OH)_2$	37,05	56877	$NaClO_3$ ($ClO_3^- \xrightarrow{Fe^{2+}} Cl^-$) *	17,73	24871
~~Cl~~ Ce	140,12	14650	$NaNO_2$	34,50	54782
~~ClO_2~~ CeO_2	172,12	23583	$NaNO_3$ ($NO_3^- \xrightarrow{Fe^{2+}} NO$)	28,33	45230
Cr	17,33	23880	PbO_2	119,60	07775
Cr_2O_3	25,33	40364	Pb_3O_4	342,79	53503
CrO_4	38,66	58726	S_2O_8 ($S_2O_8^{2+} \xrightarrow{Fe^{2+}} 2SO_4^{2-}$)	96,06	98254
Fe	55,85	74702	Sb [Sb (III) — Sb (V)]	60,88	78447
FeO	71,85	85643	Sb_2O_3	72,88	86261
Fe_2O_3	79,85	90227	Ti ($Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$)	47,90	68032
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278,02	44407	U ($U^{4+} \rightarrow UO_2^{2+}$)	119,01	07559
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	281,00	44871	U_3O_8	140,35	14722
$(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$	392,14	59344	V [V (IV) → V (V)]	50,942	70708
H_2O_2	17,01	23065	V_2O_5	90,94	95875
Mn (по Фольгарду)	16,48	21701	V_2O_3	74,94	87471
Mn (по Гампе)	27,47	43886			
MnO_2 (по Фольгарду)	26,08	41631			

* В скобках дается схема реакции, на которой основано определение.

БИХРОМАТОМЕТРИЯ

В бихроматометрии рабочим титрованным раствором служит раствор бихромата калия $K_2Cr_2O_7$.

Бихромат калия

(калий двухромовокислый)

$K_2Cr_2O_7$ **Мол. вес 294,19**

Бихромат калия — оранжево-красные кристаллы. Пл. 2,69. Кристаллизуется без воды. Плавится при 398° С. Начинает разлагаться при нагревании выше 700° С. Весьма устойчив в сухом виде, а также в растворенном состоянии.

Растворимость бихромата калия в 100 *мл* воды: 7,4 *г* при 10° С; 12,4 *г* при 20° С; 18,1 *г* при 30° С; 68,6 *г* при 80° С; 81,1 *г* при 90° С; 94,1 *г* при 100° С. В этаноле не растворим.

Бихромат калия, как окислитель, имеет следующие преимущества по сравнению с перманганатом:

а) Титрованный раствор бихромата калия можно готовить растворением точной навески соли в определенном объеме воды. Перекристаллизацией и высушиванием при 200° С легко получить препарат химически чистым. После этого его состав точно соответствует формуле $K_2Cr_2O_7$.

б) Раствор бихромата чрезвычайно устойчив. Бихромат калия не разлагается даже при кипячении в кислых растворах. Раствором бихромата можно титровать немедленно после его приготовления. Им можно титровать горячие солянокислые растворы. Бихромат в растворе не действует на резину.

По наблюдениям Карея[1], 0,1 *N* раствор бихромата, хранившийся в течение 23 лет в склянке с корковой пробкой, по внешнему виду совершенно не изменился и был прозрачен. Нормальность же его изменилась с 0,1004 до 0,1001.

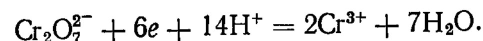
Бихромат калия разрушает кожные покровы, дыхательные пути и хрящевые ткани. Следует остерегаться вдыхания его пыли. С реактивом следует работать в резиновых перчатках под тягой.

Для перекристаллизации 100 *г* бихромата калия растворяют в 150 *мл* воды при нагревании до температуры кипения. Энергично размешивая, раствор выливают тонкой струей в фарфоровую чашку для получения мелких кристаллов. Охлаждают раствор ледяной водой и выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием на воронке с пористой стеклянной пластинкой, сушат 2—3 часа при 100—105° С, измельчают и окончательно высушивают при 200° С в течение 10—12 час.

Для получения бихромата калия 300 *г* хромата калия K_2CrO_4 растворяют в 500 *мл* воды, раствор фильтруют, прибавляют смесь 117 *мл* концентрированной азотной кислоты с 250 *мл* воды и перемешивают. Раствор выпаривают на водяной бане до появления кристаллической пленки, охлаждают, отфильтровывают выпавшие кристаллы с отсасыванием и отжимают между листами фильтровальной бумаги.

Препарат сушат 3 часа при 100—105° С, а затем 10—12 час. при 200° С.

При окислении бихроматом шестивалентный хром восстанавливается до трехвалентного:



$$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O.$$

Грамм-эквивалент бихромата равен его молекулярному весу, деленному на шесть:

$$Э_{K_2Cr_2O_7} = \frac{M}{6} = \frac{294,19}{6} = 49,032.$$

[1] M. Carey. J. Am. Pharm As., **16**, 115 (1927).

Окислительный потенциал бихромата:

$$E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = +1,36 \text{ в}.$$

Приготовление раствора бихромата калия

Для приготовления 0,1 *N* раствора требуется 49,032·0,1 = 4,9032 *г* перекристаллизованного бихромата калия на 1 *л* раствора. Взвешивают бихромат калия на аналитических весах, растворяют в мерной колбе и доводят объем водой до метки. Путем деления величины навески на объем вычисляют титр раствора.

Растворы бихромата часто применяют для определения железа, приготовляя растворы его с титром, соответствующим определенному количеству Fe, FeO или Fe_2O_3. Если, например, растворить 2,1950 *г* бихромата калия в 1 *л* воды, то такой раствор будет иметь титр по железу $T_{K_2Cr_2O_7/Fe} = 0,0025$ *г/мл*. Нормальность его $N = 0,04476$.

Если растворить 5,2678 *г* в 1 *л* воды, то титр такого раствора будет: по железу — $T_{K_2Cr_2O_7/Fe} = 0,006000$ *г/мл*; по закиси железа — $T_{K_2Cr_2O_7/FeO} = 0,007719$ *г/мл*; по окиси железа — $T_{K_2Cr_2O_7/Fe_2O_3} = 0,008578$ *г/мл*. Нормальность его $N = 0,1074$.

0,05 *N* раствор бихромата готовят растворением 2,4516 *г* $K_2Cr_2O_7$ в мерной колбе емк. 1 *л* и добавлением воды до метки. 0,05 *N* раствор можно готовить также разбавлением 0,1 *N* раствора равным объемом воды.

0,01 *N* раствор $K_2Cr_2O_7$ готовят разбавлением 100 *мл* 0,1 *N* раствора в мерной колбе емк. 1 *л* до метки дважды перегнанной водой или же растворением 0,4903 *г* $K_2Cr_2O_7$ в мерной колбе емк. 1 *л*.

Большие количества раствора бихромата (5—10 *л*) готовят приблизительной нормальности, а затем устанавливают нормальность.

Стандартизация раствора бихромата калия

Титр раствора бихромата устанавливают или проверяют по окиси железа или по стандартному образцу железной руды, а также по чистому металлическому железу.

Окись железа Fe_2O_3 предварительно высушивают при 100—110° С до постоянного веса.

Около 0,2 *г* окиси железа или стандартного образца руды (например, № 1а) растворяют в 20—25 *мл* концентрированной соляной кислоты с добавкой 10—20 капель 10%-ного раствора $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (о приготовлении см. на стр. 70) при нагревании на песчаной бане до полного растворения, закрыв колбу часовым стеклом. В присутствии $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворение происходит быстрее. Навеску Fe_2O_3 можно растворить также и в концентрированной соляной кислоте без добавки $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

После полного растворения окиси железа (отсутствие темных частичек на дне колбы) раствор разбавляют до объема 30—40 *мл*

водой, нагревают почти до кипения и по каплям, при непрерывном размешивании, добавляют 10%-ный раствор $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ до полного обесцвечивания. При этом трехвалентное железо восстанавливается до двухвалентного. Избыток $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ допускается не более одной-двух капель. Раствор охлаждают в проточной воде до комнатной температуры и добавляют к нему 10 *мл* насыщенного раствора $HgCl_2$ или 10 *мл* раствора $HgSO_4$ (о приготовлении см. на стр. 74). Через 10 мин. к нему прибавляют воду до 200 *мл*, 25 *мл* смеси Кнопа (о приготовлении см. на стр. 49), три—пять капель раствора дифениламиносульфоната и титруют раствором бихромата калия до перехода окраски раствора из чисто зеленой в серо-зеленую, после чего титруют по одной капле до появления устойчивого фиолетового окрашивания.

Можно титровать в присутствии пяти капель дифениламина. При этом наблюдается переход светло-зеленой окраски в сине-фиолетовую. Зеленая окраска вблизи конечной точки усиливается (Cr^{3+}).

В присутствии фенилантраниловой кислоты титруют до перехода светло-зеленого окрашивания в красно-фиолетовое (вишнево-красное); прибавляют три — пять капель раствора фенилантраниловой кислоты.

По расходу раствора бихромата вычисляют его титр по железу. Окись железа содержит 69,94% железа. Умножив величину навески на $\frac{69,94}{100}$, или 0,6994, находят количество железа в навеске. Допустим, что было взято 0,2098 *г* окиси железа; израсходовано 25,50 *мл* раствора бихромата. Титр раствора по железу равен:

$$T_{K_2Cr_2O_7/Fe} = \frac{0,2098 \cdot 0,6994}{25,50} = 0,005754 \text{ г/мл}.$$

Нормальность раствора

$$N_{K_2Cr_2O_7} = \frac{0,005754 \cdot 1000}{55,85} = 0,1030.$$

При установке титра по стандартному образцу руды величину навески умножают на процентное содержание железа в руде и произведение делят на число затраченных миллилитров раствора бихромата.

Для уверенности в правильности результата оттитровывают три-четыре навески и находят среднее значение титра.

Для установки титра по чистому металлическому железу (фортепьянная проволока) три-четыре навески ее, по 0,15—0,20 *г*, растворяют при нагревании в 40—50 *мл* разбавленной (7 : 9) серной кислоты в колбах с клапанами Бунзена, предварительно добавив в колбу 0,3—0,5 *г* $NaHCO_3$ или $MgCO_3$. После полного растворения железа содержимое колбы слегка кипятят, а затем охлаждают, не вынимая пробки. Раствор разбавляют водой до 200 *мл*, добавляют к нему 25 *мл* смеси кислот [150 *мл* концентрированной H_2SO_4

вливают в 500 *мл* воды, после охлаждения добавляют 150 *мл* H_3PO_4 (пл. 1,70) и доводят водой до 1 *л*], две капли раствора дифениламина и титруют раствором бихромата до появления устойчивого сине-фиолетового окрашивания.

Смесь кислот (H_2SO_4 и H_3PO_4— смесь Кнопа) добавляют к титруемому раствору для повышения кислотности и для связывания ионов Fe^{3+}, образующихся при титровании, в бесцветный комплекс $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$.

Разбавление титруемого раствора способствует уменьшению интенсивности зеленой окраски от образующихся ионов Cr^{3+}.

Восстановление иона Fe^{3+} до Fe^{2+} в растворе руды или окиси железа можно произвести при помощи металлического цинка (гранул) или алюминия (стружки) при нагревании до полного обесцвечивания раствора. Отфильтровав через вату избыток нерастворившегося металла-восстановителя, титруют Fe^{2+} бихроматом в присутствии дифениламина, добавив смесь кислот.

Титр раствора бихромата устанавливают с тем восстановителем, какой будет применяться при выполнении анализов.

Приготовление раствора бихромата калия с заданным титром по железу

Для упрощения расчетов при массовых анализах иногда пользуются растворами с титрами, выраженными в простых цифрах. Так, например, по точной навеске (х.ч.) бихромата калия можно приготовить растворы с титрами по железу, равными $T=0,0025$ *г/мл* или $T_{Fe}=0,0060$ *г/мл*.

Нормальность такого раствора можно вычислить по формуле:

$$N = \frac{1000 \cdot T}{Э},$$

где T — заданный титр по определяемому веществу, *г/мл*; $Э$ — грамм-эквивалент определяемого вещества, *г*.

Например, нормальность раствора $K_2Cr_2O_7$ с титром по железу $T_{Fe}=0,0060$ *г/мл* будет равна:

$$N = \frac{1000 \cdot 0,0060}{55,85} = 0,1074.$$

По заданной нормальности легко вычислить необходимую навеску бихромата калия. Например, для приготовления 1 *л* 0,1074 *N* раствора следует взять

$$n = Э \cdot N = 49,032 \cdot 0,1074 = 5,2678 \text{ г } K_2Cr_2O_7.$$

Если же необходимо приготовить большие количества раствора (10—20 *л*) с заданным титром, то готовят сначала раствор приближенной концентрации, а затем доводят его титр до точного значения.

Допустим, требуется приготовить 10 *л* раствора $K_2Cr_2O_7$ для определения железа с $T_{Fe}=0{,}0025$ *г/мл*. 22 *г* $K_2Cr_2O_7$ (теоретическая навеска 21,950 *г*) растворяют в воде и раствор разбавляют до 10 *л*. При титровании навески стандартного образца руды титр раствора оказался равным $T_{Fe}=0{,}002516$ *г/мл*. Вычисляют сколько миллилитров воды следует прибавить к раствору.

$$A = \frac{1000\cdot(T_1 - T)}{T},$$

где A — требуемое количество миллилитров воды;

T_1— фактический титр раствора;

T — требуемый титр раствора.

В нашем случае

$$A = \frac{1000\cdot(0{,}002516-0{,}002500)}{0{,}002500},$$

$$A = \frac{1000\cdot 0{,}000016}{0{,}002500} = 6{,}4 \text{ мл}.$$

Таким образом, к каждому литру раствора необходимо добавить 6,4 *мл* воды, а на 10 *л* требуется 64 *мл* воды.

Взятым на титрование объемом раствора бихромата пренебрегают.

Раствор после добавления к нему 64 *мл* воды (мерным цилиндром) хорошо перемешивают и снова контролируют его титр. Если отклонение величины титра от необходимого значения не превышает 0,1%, то его устанавливают не менее чем по трем навескам руды.

Если титр раствора оказался меньше требуемого, то добавляют к раствору необходимое количество бихромата калия.

Допустим, титр раствора бихромата калия оказался равным $T_{Fe} = 0{,}002482$ *г/мл*. Вычислим избыточное количество воды

$$A = \frac{1000\cdot(0{,}002482-0{,}002500)}{0{,}002500},$$

$$A = \frac{1000\cdot(-0{,}000018)}{0{,}002500} = \frac{-0{,}018}{0{,}0025} = -7{,}2,$$

т. е. на 1 *л* взято 7,2 *мл* избытка воды, а на 10 *л* — 72 *мл*.

Необходимое количество бихромата калия на 1 *л* раствора находим из пропорции

$$1000 : 2{,}1950 = 72 : x,$$

$$x = \frac{2{,}1950\cdot 72}{1000} = 0{,}001780 \text{ г}$$

(2,1950— навеска $K_2Cr_2O_7$ на 1 *л* для раствора с заданным титром). На 10 *л* раствора следует добавить 0,0178 *г* бихромата калия. После

растворения дополнительного количества бихромата и перемешивания, титр снова контролируют и, если отклонения его не превышают 0,1%, устанавливают его окончательно.

Для неустойчивых растворов (например, тиосульфата, перманганата), требующих предварительного выстаивания, приготовление раствора с заданным титром производят путем смешивания двух растворов, один из которых несколько концентрированее требуемого, а второй — раза в два слабее. Готовят предварительно растворы приблизительной концентрации, дают им выстояться и устанавливают их нормальность.

Вычисляют по формуле количество миллилитров разбавленного раствора, которое необходимо прибавить к 1 *л* более концентрированного раствора, чтобы получить раствор требуемого титра:

$$x = \frac{1000\cdot(T_1 - T)}{T - T_2},$$

где T_1— концентрация концентрированного раствора;

T_2— концентрация разбавленного раствора;

T — требуемая концентрация раствора.

Концентрации могут быть выражены через T или N.

После смешивания растворов титр полученного раствора проверяют титрованием.

Окислительно-восстановительные индикаторы

Окислительно-восстановительные индикаторы (редоксиндикаторы) большей частью представляют собой органические соединения, окисленная и восстановленная форма которых имеет различную окраску. Окраска их изменяется при определенном значении окислительно-восстановительного потенциала титруемого раствора.

Дифениламин $C_6H_5NHC_6H_5$ (мол. вес 169,23) — белые кристаллы со слабым характерным запахом.

Нерастворим в холодной воде; растворим в органических растворителях, в концентрированных растворах минеральных кислот, но при разбавлении растворов водой выпадает в осадок. Ядовит.

0,5 или 1 *г* дифениламина смачивают 3—5 *мл* воды и растворяют в 100 *мл* концентрированной серной или 100 *мл* 85%-ной фосфорной кислоты при энергичном размешивании. Применяемые кислоты не должны содержать окислителей (азотной или азотистой кислоты), придающих раствору дифениламина синюю окраску. Допустимо лишь слабо-синее окрашивание. Для освобождения серной кислоты от окислителей 150—200 *мл* ее нагревают до выделения густых белых паров.

Окисленная форма — фиолетовая; восстановленная — бесцветная ($E = +0{,}76$ *в*).

Чувствительность дифениламина зависит от температуры и концентрации кислоты. Лучший переход окраски наблюдается при

температуре около 20° С. При 12° С чувствительность понижается в 5 раз. При 50° С и выше синее окрашивание неустойчиво. При кислотности титруемого раствора ниже 0,5 N переход окраски индикатора замедляется.

Дифениламиносульфонат бария $C_{24}H_{20}O_6N_2S_2Ba$ (4-дифениламиносульфонат бария, мол. вес 633,93) — бесцветные, иногда с голубоватым оттенком, мелкие листочки.

Мало растворим в холодной воде, более растворим в горячей. При нагревании разлагается.

1,2 *г* реактива растворяют в 100 *мл* горячей воды, добавляют при перемешивании 5 *г* сухого сульфата натрия и кипятят несколько минут, после отстаивания отфильтровывают выпавший осадок сульфата бария через плотный фильтр.

Вместо дифениламиносульфоната бария можно применять дифениламиносульфонат натрия $C_{12}H_{10}O_3NSNa$ (4-дифениламиносульфонат натрия, мол. вес 271,28). Бесцветный мелкокристаллический порошок. Растворим при нагревании в воде и водно-спиртовых растворах.

8,5 *г* соли растворяют в 1 *л* воды.

Приготовление дифениламиносульфоната натрия из дифениламина. Готовят два раствора.

Раствор 1. 1 *г* дифениламина смачивают 1 *мл* концентрированной кислоты в фарфоровой чашке и нагревают смесь на песчаной бане 10—20 мин. до 180° С, непрерывно перемешивая до начала загустения. Необходимо избегать перегревания, так как дифениламин при этом обугливается. После охлаждения вещество растворяют в 5—10 *мл* воды при умеренном нагревании и размешивании.

Раствор 2. 1,74 *г* едкого натра и 5 *г* хлорида бария растворяют в 25 *мл* воды.

20 *мл* этой смеси нагревают до кипения и помешивая приливают к нему раствор *1*. Полученную кислую смесь нейтрализуют оставшимися 5 *мл* щелочного раствора *2* до слабокислой реакции по бумажке конго и осторожно кипятят для укрупнения осадка сульфата бария. После отстаивания раствор фильтруют через складчатый фильтр. Промывают 2—3 раза горячей водой и разбавляют фильтрат до 50 *м* водой. Если необходимо, фильтрование повторяют через плотный фильтр.

Окисленная форма дифениламиносульфоната красно-фиолетовая, восстановленная — бесцветная. Окислительный потенциал $E = +0{,}84$ *в*.

Фенилантраниловая кислота $C_6H_4(COOH)NHC_6H_5$ (дифениламин-2-карбоновая кислота, мол. вес 213,24) — бесцветные или слегка серые иглы или порошок.

Нерастворима в холодной воде и очень мало растворима в горячей воде; легко растворима в этаноле при нагревании и в водных растворах щелочей; мало растворима в эфире и бензоле.

0,1 или 0,2 *г* фенилантраниловой кислоты растворяют при нагревании в 30—40 *мл* воды, к которой добавлено 0,2 *г* безводного или 0,6 *г* кристаллического карбоната натрия, и разбавляют водой до 100 *мл*. Перед применением раствор фильтруют. Хранят раствор в склянке или капельнице из темного стекла. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев.

Окисленная форма — красно-фиолетовая, восстановленная — бесцветная. Окислительный потенциал $E = +1{,}08$ *в*.

Нейтральный красный $C_{15}H_{17}N_4Cl$ (нейтральрот, 2-метил-3-амино-6-диметиламинофеназин, хлористоводородная соль, мол. вес 288,78). (О свойствах и приготовлении раствора см. на стр. 222.) При pH 7 окислительный потенциал $E = -0{,}330$ *в*. Окисленная форма — красная, восстановленная — бесцветная.

Сафранин Т $C_{20}H_{19}N_4Cl$ — красно-коричневый порошок. Растворим в воде с красной окраской. Этанольные растворы красного цвета с желто-красной флуоресценцией.

Применяют 0,05%-ный водный раствор. При pH 7 окислительный потенциал $E = -0{,}289$ *в*. Окисленная форма — красная, восстановленная — бесцветная.

Индигомоносульфонат калия $C_{16}H_9O_5N_2SK$ (мол. вес 380, 41) — мелкий фиолетовый порошок. Немного растворим в воде. Нерастворим в этаноле.

Применяют 0,05%-ный водный раствор. При pH0 окислительный потенциал $E = -0{,}160$ *в*. Окисленная форма — синяя, восстановленная — бесцветная.

Индигодисульфонат калия или натрия $C_{16}H_8O_8N_2S_2Na_2$ (мол. вес 466,37). (О свойствах см. на стр. 223.)

Применяют 0,05%-ный водный раствор. При pH 7 окислительный потенциал $E = -0{,}125$ *в*. Окисленная форма — синяя, восстановленная — бесцветная.

Индиготрисульфонат калия $C_{16}H_7O_{11}N_2S_3K_3$ (мол. вес 616,7)— темно-синий кристаллический порошок. Немного растворим в воде с сине-фиолетовым окрашиванием. Нерастворим в этаноле.

Применяют 0,05%-ный водный раствор. При pH 7 $E_0 = -0{,}081$ *в* (при pH 0 $E_0 = +0{,}332$ *в*). Окисленная форма — синяя, восстановленная — бесцветная.

Индиготетрасульфонат калия $C_{16}H_6O_{14}N_2S_4K_4$ (мол. вес 734,9) — синие кристаллы или порошок. Растворим в воде. Нерастворим в этаноле.

Применяют 0,05%-ный водный раствор. При pH 7 окислительный потенциал $E = -0{,}046$ *в*. Окисленная форма — синяя, восстановленная — бесцветная.

Метиленовый синий $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$ (*метиленблау*, мол. вес 373,9) — блестящие темно-зеленые кристаллы или мелкий темный порошок. Мало растворим в воде и этаноле на холоду, легче при

нагревании. Растворы окрашены в синий цвет. Растворим в концентрированной H_2SO_4 с желтовато-зеленой окраской. Нерастворим в эфире, бензоле и хлороформе.

Применяют 0,05%-ный водный раствор. При pH 7 окислительный потенциал $E = +0{,}011$ *в*. Окисленная форма — синяя, восстановленная — бесцветная.

Тионин $C_{12}H_{10}N_3SCl \cdot 2H_2O$ (фиолетовая лаута, мол. вес 299,8)— зелено-черный порошок с металлическим блеском. Мало растворим в холодной воде, лучше — в горячей, с фиолетовым окрашиванием.

Применяют 0,05%-ный раствор в 60%-ном этиловом спирте. При pH 7 окислительный потенциал $E = +0{,}060$ *в*. Окисленная форма — фиолетовая, восстановленная — бесцветная.

Толуидиновый голубой $C_{15}H_{16}N_3SCl$ (мол. вес 305,8) — темно-зеленый порошок. Легко растворим в воде с сине-фиолетовой окраской. Растворим в этаноле с синей окраской.

Применяют 0,05%-ный раствор в 60%-ном этиловом спирте. При pH 7 окислительный потенциал $E = +0{,}115$ *в*. Окисленная форма — красно-фиолетовая, восстановленная — бесцветная.

2,6-Дихлорфенолиндо-о-крезолят натрия $C_{12}H_6O_2NCl_2Na$ (мол. вес 290,09) — темно-зеленый порошок. Хорошо растворим в воде и этаноле.

Применяют 0,02%-ный раствор. При pH 7 окислительный потенциал $E = +0{,}181$ *в*. Окисленная форма — красно-синяя, восстановленная — бесцветная.

2,6-Дибромфенолиндофенолят натрия $C_{12}H_6O_2NBr_2Na$ (мол. вес 379,01) — темно-зеленый, почти черный порошок. Растворим в воде и этаноле.

Применяют 0,02%-ный раствор. При pH 7 окислительный потенциал $E = +0{,}218$ *в*. Окисленная форма — красно-синяя, восстановленная — бесцветная.

2,6-Дихлорфенолиндофенолят натрия $C_{12}H_6O_2NCl_2Na$ (мол. вес 290,09) — темно-зеленый порошок. Хорошо растворим в воде и этаноле.

Применяют 0,02%-ный водный раствор. При pH 7 окислительный потенциал $E = +0{,}217$ *в*. Окисленная форма — красно-синяя, восстановленная — бесцветная.

м-Бромфенолиндофенолят натрия $C_{12}H_7O_2NBrNa$ (3-бромфенолиндофенолят натрия, мол. вес 300, 10) — темно-фиолетовый, почти черный порошок. Легко растворим в воде и этаноле.

Применяют 0,02%-ный раствор. При pH 7 $E_0 = +0{,}248$ *в*. Окисленная форма — красно-синяя, восстановленная — бесцветная.

о-Фенантролин $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ (мол. вес 198,22). (О свойствах см. на стр. 106.)

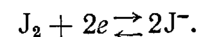
Ферроин $[C_{12}H_8N_2]_3 \cdot FeSO_4$ (о-фенантролинжелезо(II)сульфат). Индикатор готовят растворением 1,624 *г* о-фенантролина гидрохлорида и 0,695 *г* $FeSO_4$ в 100 *мл* воды. В 1 *N* растворе H_2SO_4 окислительный потенциал $E = +1{,}14$ *в*. Окисленная форма — слабо-голубая, восстановленная — красная.

Нитрофенантролин $C_{12}H_7O_2N_3$ (мол. вес 225,20) — бесцветные или светло-желтые иглы или мелкокристаллический порошок. Мало растворим в воде, растворим в разбавленной HCl. В виде феррокомплекса $(C_{12}H_7O_2N_3)_3 \cdot FeSO_4$ в 1 *N* растворе H_2SO_4 окислительный потенциал $E = +1{,}25$ *в*. Готовится аналогично ферроину (см. выше). Окисленная форма — голубая, восстановленная — красная.

ИОДОМЕТРИЯ

В иодометрии используют превращение элементарного иода в ионы J^- или наоборот. Рабочими титрованными растворами служат раствор иода и тиосульфата натрия.

Иод, являясь слабым окислителем, восстанавливается до J^--иона:



$$J_2 + 2e \rightleftarrows 2J^-.$$

Эта реакция обратима, окислительный потенциал

$$E_{J_2/2J} = +\,0{,}53 \text{ в}.$$

Поэтому иодом окисляются только те вещества, которые имеют меньший потенциал. Ионы иода сильными окислителями окисляются до свободного иода. При этом каждый ион или атом иода теряет или принимает один электрон. Следовательно, грамм-эквивалент иода равен его атомному весу.

$$Э_J = A_J = 126{,}904.$$

Иод J

Ат. вес 126,904

Иод — блестящие темно-серые кристаллы с металлическим блеском. Легко сублимируется. Пары иода имеют фиолетовую окраску.

Растворимость иода в 100 *мл* воды: 0,016 *г* при 0° С; 0,029 *г* при 20° С; 0,096 *г* при 60° С; 0,33 *г* при 90° С. Хорошо растворим в растворах KJ или KBr, а также в этаноле (20,5 *г* при 15° С).

Растворы иода в водных растворах KJ или KBr, этаноле и эфире бурого цвета, в хлороформе, сероуглероде, четыреххлористом углероде — фиолетовые.

Иод хранят в банках темного стекла с притертой пробкой. Улетучивается при обыкновенной температуре, пары его ядовиты и действуют на слизистые оболочки; по запаху напоминает бром.

Очистка иода. Имеющийся в продаже иод содержит примеси JCl, JBr, JCl_3, а также воду. Поэтому иод очищают от примесей возгонкой.

Все работы с иодом (пересыпание, возгонку и т. п.) следует проводить в вытяжном шкафу. Взвешивать иод разрешается только в закрытой посуде (бюксе), так как его пары вызывают быструю коррозию металлических частей весов.

Для приготовления 1 *л* 0,1 *N* раствора необходимо взять 12,7 *г* иода (х.ч.). Для возгонки следует брать на 25% больше рассчитанного количества, т. е. 3,2 *г*, что составит всего $12{,}7 + 3{,}2 = 15{,}9 \approx \approx 16$ *г* иода.

Для отвешивания иода тарируют на техно-химических весах подходящих размеров посуду с крышкой (бюкс, пробирку с пробкой), помещают в нее иод и, закрыв бюкс крышкой, взвешивают. Затем отвешивают на часовом стекле ~2 *г* иодида калия и 8 *г* прокаленной окиси кальция. Иодид калия вытесняет иод из его соединений с галоидами:



$$JCl + KJ \rightarrow J_2 + KCl.$$

Окись кальция вводится для поглощения воды.

Навески всех трех веществ всыпают в яшмовую или агатовую упку, быстро растирают пестиком и высыпают в колбу для возгонки. Фарфоровая ступка для растирания смеси не годится, так как на ее шероховатой поверхности остается много иода.

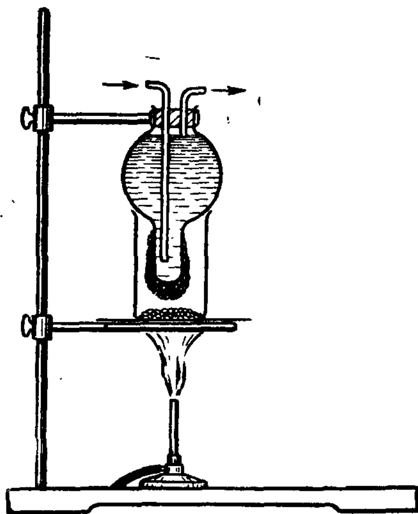


Рис. 7. Прибор для возгонки иода

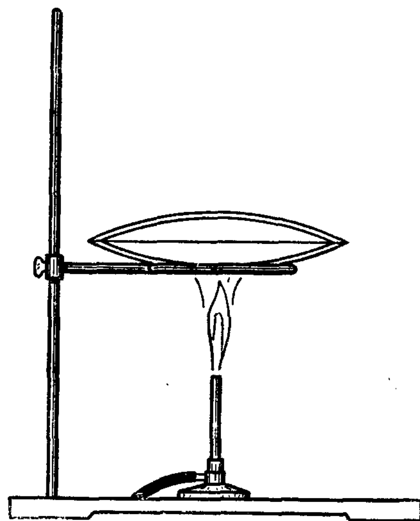


Рис. 8. Возгонка иода с использованием часовых стекол

Возгонку проводят в конической колбе из жаростойкого стекла, вставив в нее через корковую пробку пробирку с холодной водой, или в специальном приборе (рис. 7). Иод возгоняют быстрым вращением колбы в пламени горелки, обогревая лишь ее дно. Нагревание продолжают до тех пор, пока весь объем колбы не заполнится темно-фиолетовыми парами иода, после чего прибор оставляют стоять для охлаждения на асбестовой сетке. Пары иода конденсируются на холодной поверхности пробирки. Осторожно вынув пробку с пробиркой из колбы, стряхивают или счищают чистой стеклянной палочкой кристаллы иода во взвешенный бюкс. Если иода оказалось мало, возгонку продолжают. Полученный иод стряхивают в бюкс. Этот процесс повторяют до получения необходимого количества возогнанного иода.

Получение иода х. ч. в приборе для возгонки хорошо иллюстрирует рис. 7. Можно также проводить возгонку иода, используя два больших часовых пришлифованных стекла (рис. 8). На нижнее стекло насыпают смесь и накрывают ее вторым стеклом. Стекла помещают на кольцо штатива и осторожно (равномерно) нагревают нижнее стекло на слабом пламени горелки. После того, как пространство между стеклами заполнится парами иода, нагревание прекращают и дают стеклам остыть. Кристаллы, осевшие на верхнем стекле, счищают в бюкс.

Приготовление 0,1 *N* раствора иода

Иод растворяют в растворе иодида калия. Закрытый бюкс с возогнанным иодом взвешивают на аналитических весах и затем осторожно пересыпают через воронку с короткой трубкой в мерную колбу. Бюкс закрывают крышкой, а воронку быстро смывают приготовленным раствором иодида калия и затем промывают водой из промывалки, колбу закрывают пробкой. После этого бюкс взвешивают второй раз, чтобы найти по разности количество иода.

Иод легко растворяется в растворе иодида калия. Иодида калия должно быть в 2—3 раза больше навески иода. Если навеска иода была 12,7 *г*, то иодида калия необходимо взять ~30 *г*. Это количество KJ растворяют в 250—300 *мл* воды. Раствор иода не разбавляют водой до тех пор, пока не убедятся в том, что весь иод растворился. Так как растворы иода интенсивно окрашены в буро-красный цвет, то, для того чтобы установить, весь ли иод растворился, раствор необходимо просматривать на свет. Нерастворившийся иод собирается на дне колбы в виде черных частичек или иногда образует пленку, плавающую на поверхности раствора, с характерным металлическим блеском. Если через 15—20 мин. остался еще нерастворенный иод, следует добавить в колбу ~2 *г* кристаллического иодида калия. Закрыв колбу, но не взбалтывая содержимое, ее наклоняют так, чтобы кристаллы иода и иодида калия оказались в одном месте. Вокруг кристаллов иода образуется зона концентрированного раствора иодида калия и они быстро растворяются.

После полного растворения иода раствор разбавляют водой до метки и вычисляют его титр делением навески иода на объем раствора.

Защищенный от действия света и закрытый притертой пробкой раствор иода сохраняется длительное время без изменений титра.

0,1 N раствор иода, содержащий не менее 4% иодида калия, весьма устойчив.

Чаще, однако, готовят растворы иода приблизительной нормальности, а затем их стандартизируют. Для приготовления 0,1 N раствора 12,7 *г* иода растворяют в 300 *мл* водного раствора 40 *г* иодида калия и разбавляют раствор водой до 1 *л*. После двух-трех дней выстаивания устанавливают нормальность раствора.

Для приготовления 0,05 N раствора 6,4 *г* иода растворяют в 150 *мл* водного раствора 20 *г* иодида калия и разбавляют раствор водой до 1 *л*.

После выстаивания в течение 2—3 дней устанавливают нормальность раствора.

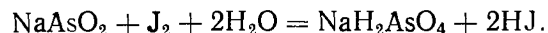
0,02 и 0,01 N растворы иода готовят разбавлением 0,1 N раствора в 5 или 10 раз. Отбирают пипеткой 100 *мл* 0,1 N раствора в мерную колбу емк. 0,5 или 1 *л* и разбавляют водой до метки.

0,02 и 0,01 N растворы иода мало устойчивы, их концентрацию контролируют ежедневно.

Стандартизация раствора иода

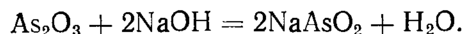
Раствор иода стандартизируют по мышьяковистому ангидриду As_2O_3, а также — по раствору тиосульфата натрия, моногидрату тиосульфата бария $BaS_2O_3 \cdot H_2O$ или по подходящему серусодержащему стандартному образцу. Наиболее точные результаты получаются при стандартизации по мышьяковистому ангидриду.

а) Стандартизация раствора иода по мышьяковистому ангидриду. (О свойствах As_2O_3 см. на стр. 139.) Иод взаимодействует с арсенитом по уравнению



$$NaAsO_2 + J_2 + 2H_2O = NaH_2AsO_4 + 2HJ.$$

Арсенит натрия получают растворением мышьяковистого ангидрида в растворе щелочи:



$$As_2O_3 + 2NaOH = 2NaAsO_2 + H_2O.$$

Одна молекула As_2O_3 дает две молекулы $NaAsO_2$, а каждый ион AsO_2^- отдает два электрона, следовательно, грамм-эквивалент мышьяковистого ангидрида равен его грамм-молекуле, деленной на 4:

$$Э_{As_2O_3} = \frac{M}{4} = \frac{197{,}84}{4} = 49{,}46 \text{ г}.$$

Мышьяковистый ангидрид очищают для установки титра раствора иода перекристаллизацией или путем возгонки. Кристаллизацию производят из 20%-ной горячей соляной кислоты путем охлаждения до 0° С. Выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием, промывают водой и сушат в эксикаторе над серной кислотой до постоянного веса.

Для очистки As_2O_3 возгонкой небольшое количество мышьяковистого ангидрида помещают в фарфоровую чашку, которую накрывают часовым стеклом и осторожно нагревают. При температуре 200° С начинается улетучивание мышьяковистого ангидрида без плавления и на часовом стекле появляются мелкие кристаллики As_2O_3, которые после охлаждения счищают стеклянной палочкой в бюкс.

Для получения химически чистого препарата 150 *г* As_2O_3 растворяют в 350 *мл* концентрированной соляной кислоты. Раствор переливают в реторту и перегоняют под тягой в токе хлористого водорода в охлаждаемый водой приемник. Полученный дистиллят разделяется на два слоя; нижний слой $AsCl_3$ взбалтывают с равным объемом концентрированной соляной кислоты для удаления ионов сурьмы. Промывают соляную кислоту до тех пор, пока в примененной для промывания кислоте не будет обнаруживаться сурьма по реакции на оловянной фольге (или с метиловым фиолетовым).

Промытый $AsCl_3$ из капельной воронки медленно, по каплям, выливают в фарфоровый стакан с 1 *л* кипящей воды, энергично перемешивая. При этом в результате гидролиза $AsCl_3$ выделяется As_2O_3 в виде белого кристаллического порошка. Его отфильтровывают с отсасыванием, промывают до удаления следов кислоты и сушат.

Для установки титра раствора иода готовят титрованный раствор арсенита натрия. Чтобы приготовить 250 *мл* 0,1 N раствора $NaAsO_2$, около $\frac{49{,}46 \cdot 0{,}1 \cdot 250}{1000} = 1{,}2365$ *г* As_2O_3 растворяют в 10—15 *мл* 1 N NaOH при слабом нагревании. Прибавляют 1 N раствор соляной или серной кислоты до нейтральной или слабокислой реакции по лакмусу. Добавляют 100—150 *мл* 4%-ного раствора бикарбоната натрия $NaHCO_3$ и доводят объем раствора в мерной колбе до 250 *мл*. Раствор бикарбоната натрия приготовляют без нагревания. Он не должен окрашивать фенолфталеин, в противном случае к нему добавляют по каплям кислоту до обесцвечивания. Для установки титра раствора иода берут пипеткой 25,0 *мл* его раствора и титруют приготовленным раствором арсенита натрия. Сначала титрование ведут без индикатора до тех пор, пока цвет раствора иода станет светло-желтым, после чего добавляют 2—3 *мл* крахмала и продолжают титровать до полного обесцвечивания.

Если 1,2386 *г* мышьяковистого ангидрида было растворено в мерной колбе емк. 250 *мл*, то нормальность раствора арсенита

$$N_{NaAsO_2} = \frac{1{,}2386 \cdot 1000}{250 \cdot 49{,}46} = 0{,}1002.$$

Допустим, что на 25,0 *мл* раствора иода пошло (среднее **из трех** титрований) 24,67 *мл* раствора арсенита. Тогда нормальность **раство**ра иода

$$N_{J_2} = \frac{24,67 \cdot 0,1002}{25,0} = 0,09885.$$

Можно поступать и наоборот — титровать раствором **иода раст**вор арсенита или отдельные навески арсенита.

Взвешивают на аналитических весах $\sim$0,15 *г* As_2O_3, **растворяют** их **в** 10 *мл* 1 *N* раствора NaOH и добавляют 15 *мл* 1 *N* **раствора сер**ной кислоты (H_2SO_4 должна быть в избытке). Вливают 50 ***мл* воды**, содержащей 2 *г* бикарбоната, добавляют раствор крахмала **и титру**ют раствором иода до появления синего окрашивания.

Титруют несколько навесок As_2O_3 и находят **нормальность рас**твора иода.

Если при титровании 0,1286 *г* As_2O_3 было израсходовано **25,85 *мл*** раствора иода, то его нормальность

$$N_{J_2} = \frac{0,1286 \cdot 1000}{49,46 \cdot 25,85} = 0,1006.$$

б) Стандартизация раствора иода по моногидрату тиосульфата бария[1].

Для установки титра растворов иода применяют **моногидрат** тиосульфата бария $BaS_2O_3 \cdot H_2O$.

Препарат х. ч. легко приготовить в лаборатории. Он **вполне** устойчив как в сухом виде (до 50° С), так и в растворе. **Раствори**мость в 100 *мл* воды: 0,208 *г* при 20° С; 0,399 *г* при 60° С.

Для получения реактива постепенно смешивают 100 *мл* **водно**-этанольного (30 : 70) раствора, содержащего 1,5 *г* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ и 100 *мл* водно-этанольного (30 : 70) раствора, содержащего **1,5** *г* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Порядок смешивания растворов не имеет **значения**. Полученный мелкий осадок центрифугируют, маточный **раствор** сливают, а осадок отфильтровывают через бумажный **фильтр (ват**ман № 5) с отсасыванием. Промывают осадок 10%-ным **раствором** этанола до отрицательной реакции на ионы Cl^-, сушат на **воздухе** и хранят в эксикаторе над силикогелем. Выход — **приблизительно** 87%

Для стандартизации раствора иода берут 0,1—0,2 *г* **препара**та, растворяют в воде при нагревании до 60° С. Раствор **охлаж**дают и титруют раствором иода в присутствии крахмала, **как** обычно.

Ошибка при стандартизации раствора не превышает **0,1%**.

---

[1] T. N. Miller. S. J. and Brown. Trans. Kentuky Acad. Sci., **15, N 3**, 85 (1954).

в) Стандартизация раствора иода по раствору тиосульфата натрия.

Для установления нормальности раствора иода отбирают пипет**кой** 25,0 *мл* раствора иода в колбу для титрования, добавляют 20—**30 *мл*** воды и титруют 0,1 *N* раствором тиосульфата до желтой окрас**ки**. Затем добавляют 2—3 *мл* раствора крахмала и продолжают титро**вать синий** раствор до полного обесцвечивания. Раствор крахмала **добавляют вблизи** конечной точки, когда иода в растворе остается **очень** мало. Если крахмал прибавить раньше, когда иода в растворе **еще много**, то образуется соединение иода с крахмалом, которое **медленно** реагирует с тиосульфатом, поэтому легко перетитровать.

Нормальность раствора иода вычисляют, как обычно. Например, **на 25,0** *мл* раствора иода пошло (среднее из трех титрований) 24,85 *мл* **раствора** тиосульфата с нормальностью $N_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = 0,1034$. **Нормальность** раствора иода будет

$$N_{J_2} = \frac{0,1034 \cdot 24,85}{25,0} = 0,1028.$$

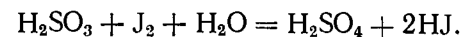
г) Стандартизация раствора иода по серусодержащим стандартным образцам.

При определении серы в металлах и сплавах иодометрическим **способом** титр раствора иода устанавливают по стандартному образ**цу металла** или сплава с известным содержанием серы. Навеску **стандартного** образца сжигают в электрической печи в токе кисло**рода (в** фарфоровой трубке), причем сера окисляется до SO_2. Выде**ляющиеся** при сжигании газы (вместе с SO_2) пропускают в погло**титель** с водою.



$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3.$$

Сернистую кислоту титруют раствором иода в присутствии **крахмала до** слабого посинения (со «свидетелем»):



$$H_2SO_3 + J_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HJ.$$

Титр раствора иода (обычно 0,01 или 0,005 *N*) рассчитывают **на серу**. Берут три отдельные навески стандартного образца (по 0,5—**1,0** *г*), если результаты титрований близко сходятся, берут среднее **из них** и вычисляют титр иода по сере. Например, стандартный обра**зец стали** № 150 содержит 0,17% серы, навеска 1 *г*, на титрование **израсходовано** (среднее из трех титрований) 10,65 *мл* 0,005 *N* раство**ра иода**.

Титр раствора иода по сере

$$T_{J_2/S} = \frac{1,0 \cdot 0,17}{10,65 \cdot 100} = 0,0001596 \text{ г/мл}.$$

Тиосульфат натрия

(серноватистокислый натрий)


$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ *Мол. вес* 248,180

Тиосульфат натрия — белое кристаллическое вещество. Пл. 1,73.

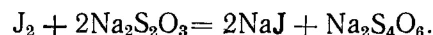
Хорошо растворим в воде, мало растворим в этаноле. При 56° С плавится в кристаллизационной воде, при 100° С теряет воду. При прокаливании распадается на Na_2S и Na_2SO_4. Кислотами разлагается с выделением S и SO_2. Имеющийся в продаже препарат (ч.д.а.) содержит 99,0% $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

Технический тиосульфат, употребляемый в фотографии, загрязнен примесями, поэтому его очищают перекристаллизацией. Даже химически чистый тиосульфат не соответствует формуле $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Поэтому сначала готовят 0,1 *N* раствор тиосульфата и затем устанавливают его титр.

Для очистки 700 *г* технического тиосульфата растворяют в 300 *мл* воды при нагревании. Горячий раствор фильтруют и охлаждают снегом или льдом до 0° С при непрерывном помешивании. При этом выделяются довольно мелкие кристаллы, их отфильтровывают с отсасыванием и еще раз перекристаллизовывают.

Для получения препарата, содержащего 99,99% $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, очищенную перекристаллизацией соль растирают в ступке с этанолом. Полученную жидкую массу сливают в воронку с фильтром, дают этанолу стечь, промывают соль абсолютированным этанолом и затем эфиром. Препарат оставляют на фильтре в воронке на сутки, прикрыв его фильтровальной бумагой. Готовый препарат хранят в сухой банке с притертой пробкой.

Иод взаимодействует с тиосульфатом по уравнению



$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6.$$

Следовательно, два иона $S_2O_3^{-2}$ отдают молекуле J_2 два электрона. Грамм-эквивалент тиосульфата натрия равен его молекулярному весу:

$$Э_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = 248,180 \text{ г}.$$

Приготовление раствора тиосульфата натрия

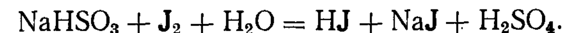
Для приготовления 1 *л* 0,1 *N* раствора ~24,8 *г* тиосульфата натрия взвешивают на часовом стекле или в стакане на технохимических весах и всыпают через воронку в чистую мерную колбу или литровую склянку. Разбавляют водой до 1 *л* и перемешивают. Дистиллированную воду для приготовления раствора употребляют свежеперегнанной (или предварительно прокипяченной и охлажденной). Склянка для раствора должна быть тщательно вымыта: если она мылась хромовой смесью или какой-либо кислотой, то ее следует хорошо после этого промыть водой, а затем раствором карбоната или бикарбоната натрия для удаления остатков кислоты. В противном случае следы кислоты будут способствовать частичному разложению тиосульфата — образованию мути.

Нормальность раствора тиосульфата натрия в течение первых 10 дней после приготовления раствора несколько увеличивается, поскольку тиосульфат реагирует с угольной кислотой, растворенной в воде, с образованием бисульфита натрия:



$$Na_2S_2O_3 + H_2CO_3 = NaHCO_3 + NaHSO_3 + S,$$

который реагирует с иодом по уравнению



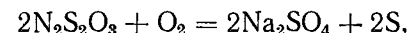
$$NaHSO_3 + J_2 + H_2O = HJ + NaJ + H_2SO_4.$$

Следовательно, из 1 *г-экв* $Na_2S_2O_3$ получается 2 *г-экв* $NaHSO_3$, так как 1 *г-экв* $Na_2S_2O_3$ равен 1 молю, а 1 *г-экв* $NaHSO_3$ — $^1/_2$ моля. Поэтому устанавливать титр раствора тиосульфата натрия следует не раньше 10 дней после его приготовления. Если же раствор приготовлен на свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воде, то установку титра можно производить через день после его приготовления.

Для повышения устойчивости раствора тиосульфата натрия к нему прибавляют 0,1 *г* карбоната натрия на 1 *л* раствора.

Растворы тиосульфата натрия хранят в бутылях, закрытых пробкой с хлоркальциевой трубкой, наполненной натронной известью или аскаритом, для защиты от CO_2 воздуха.

При длительном хранении титр раствора тиосульфата натрия медленно уменьшается вследствие окисления тиосульфата кислородом воздуха:

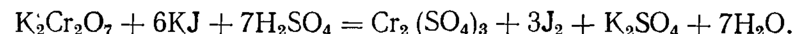


$$2N_2S_2O_3 + O_2 = 2Na_2SO_4 + 2S,$$

а также из-за разложения его тиобактериями. В качестве антисептика на 1 *л* раствора добавляют 10 *мг* HgJ_2 (о приготовлении см. на стр. 163) и, кроме того, защищают от действия света, так как он благоприятствует развитию тиобактерий.

Стандартизация раствора тиосульфата натрия

а) Стандартизация раствора тиосульфата натрия по бихромату. Бихромат в кислой среде выделяет из иодида калия свободный иод в эквивалентном количестве. Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата:



$$K_2Cr_2O_7 + 6KJ + 7H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3J_2 + K_2SO_4 + 7H_2O.$$

Два атома шестивалентного хрома в молекуле $K_2Cr_2O_7$ принимают

шесть электронов; грамм-эквивалент бихромата калия

$$Э_{K_2Cr_2O_7} = \frac{M}{6} = \frac{294,19}{6} = 49,032.$$

Нормальность раствора тиосульфата по $K_2Cr_2O_7$ устанавливают следующим образом: в три колбы емк. 250 *мл* берут точные навески бихромата калия примерно по 0,125 *г*. В колбы приливают по 10 *мл* воды и по растворении непосредственно перед титрованием добавляют иодид калия в четырехкратном количестве по отношению к навеске бихромата (т. е. ~0,5 *г*), взвешивая его на техно-химических весах. Затем добавляют 15 *мл* 10%-ной по объему серной кислоты, закрывают колбу часовым стеклом для предотвращения улетучивания иода и выдерживают 10 мин., для того чтобы закончилась реакция между бихроматом и иодидом калия. Колбу ставят в темное место, чтобы избежать частичного окисления иодида калия кислородом воздуха.

К растворам с выделившимся иодом добавляют 100—150 *мл* воды и титруют раствором тиосульфата. Раствор при этом постепенно светлеет; после того, как он станет светло-желтым, добавляют 2—3 *мл* раствора крахмала и дальше продолжают титровать по каплям, перемешивая после добавления каждой капли тиосульфата. Титруют до исчезновения синей окраски раствора. Так как образуется ион Cr^{3+}, то раствор приобретает зеленоватую окраску, которая затрудняет наблюдение за исчезновением синего окрашивания. Если зеленая окраска очень интенсивна, раствор разбавляют водой.

Если навеска бихромата калия 0,1032 *г*, а расход тиосульфата — 21,45 *мл*, то нормальность раствора тиосульфата

$$N_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = \frac{0,1032 \cdot 1000}{49,03 \cdot 21,45} = 0,09813.$$

Нормальность раствора тиосульфата можно установить также по 0,1 *N* раствору бихромата. Для этого отбирают пипеткой (или при помощи бюретки) три-четыре порции по 25,0 *мл* 0,1 *N* раствора бихромата в колбы для титрования, в которых находится по 10—12 *мл* 10%-ной по объему серной кислоты и по 5—7 *мл* 20%-ного свежеприготовленного раствора иодида калия. Бихромат вводят сначала в одну колбу, выдерживают ее 5—10 мин. в темноте для завершения реакции, затем разбавляют водой до 200 *мл* и титруют тиосульфатом. По достижении светло-желтого окрашивания добавляют 2—3 *мл* раствора крахмала и продолжают титровать тиосульфатом, прибавляя его по каплям, каждый раз хорошо перемешивая раствор, до перехода синей окраски в светло-зеленую. Чтобы проверить, не перетитровали ли раствор, к нему прибавляют одну каплю (не больше!) 0,1 *N* раствора бихромата, при этом должно вновь появиться устойчивое синее окрашивание. Из 3—4 сходящихся

результатов титрования берут среднее и вычисляют нормальность раствора тиосульфата.

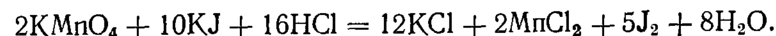
Если на титрование 25,0 *мл* 0,1000 *N* раствора бихромата идет 25,50 *мл* раствора тиосульфата (среднее из трех титрований), то нормальность раствора тиосульфата равна:

$$0,1 \cdot 25,0 = 25,50 \cdot N;$$

$$N_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = \frac{0,1 \cdot 25,0}{25,50} = 0,09863.$$

б) Стандартизация раствора тиосульфата натрия по перманганату.

Метод основан на реакции



$$2KMnO_4 + 10KJ + 16HCl = 12KCl + 2MnCl_2 + 5J_2 + 8H_2O.$$

Тиосульфатом оттитровывают иод, выделившийся в эквивалентном количестве при окислении иодида калия перманганатом.

В стакан всыпают 2—3 *г* иодида калия, растворяют в небольшом количестве воды и прибавляют 5 *мл* разбавленной 1 : 5 соляной кислоты. Приливают (точно!) 20,0 или 25,0 *мл* 0,1 *N* раствора перманганата и перемешивают. При этом раствор приобретает коричневую окраску от выделившегося иода. Прибавляют воду до 100 *мл* и титруют раствором тиосульфата до слабо-желтого окрашивания, затем добавляют 2—3 *мл* раствора крахмала и дотитровывают синий раствор до полного обесцвечивания.

Расчет ведут, как обычно.

Иодометрически определяют очень многие вещества. В табл. 18 приведены величины грамм-эквивалентов элементов и веществ при иодометрических титрованиях.

Индикаторы

Крахмал растворимый $(C_6H_{10}O_5)_x$ [мол. вес $(162)_x$] — белый или желтоватый порошок без вкуса и запаха. Нерастворим в холодной воде, в этаноле и эфире; растворим в кипящей воде. Растворимый крахмал представляет собою продукт неполного кислотного гидролиза крахмала.

Растворы крахмала различной концентрации применяются как индикаторы при иодометрических титрованиях.

1%-ный раствор. 10 *г* растворимого крахмала тщательно растирают в фарфоровой ступке со 100 *мл* горячей воды. Растертую кашицу вливают при перемешивании в 900 *мл* кипящей воды, прибавляют 2 капли соляной кислоты и кипятят 3—5 мин. По охлаждении и отстаивании в течение суток раствор, если в нем окажутся сгустки, фильтруют. Раствор представляет собой прозрачную или слабоопалесцирующую жидкость.

Таблица 18

Величины грамм-эквивалентов (*Э*) при иодометрических титрованиях

Определяемое вещество	*Э*	lg *Э*	Определяемое вещество	*Э*	lg *Э*
As [As (III) → As (V)]*	37,46	57357	HJO_3	29,32	46716
AsO_3	61,46	78859	JO_4	23,86	37774
As_2O_3	49,46	69425	HJO_4	23,99	37999
AsO_4	69,46	84173	$KBrO_3$	27,84	44461
As_2O_5	57,46	75937	$KClO_3$	20,43	31019
Br	79,91	90260	K_2CrO_4	64,73	81111
BrO_3	21,32	32878	$K_2Cr_2O_7$	49,03	69048
CN	13,01	11426	$KHSO_3$	60,09	77878
CO ($5CO + J_2O_5 \rightarrow 5CO_2 + J_2$)	70,03	84527	MnO_2	43,47	63819
			Mo	95,94	98200
Cl (активный)	35,45	54962	$N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ ($N_2H_4 \rightarrow N_2$)	32,53	51231
HClO ($ClO^- \rightarrow Cl^-$)	26,23	41882	NaClO ($ClO^- \rightarrow Cl^-$)	37,22	57082
$HClO_3$ ($ClO_3^- \rightarrow Cl^-$)	14,08	14852	$NaClO_3$	17,74	24898
Cr ($Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+}$)	17,33	23880	$Na_2Cr_2O_7$	43,66	64008
Cr_2O_3	25,33	40364	Na_2HAsO_3	84,95	92916
CrO_4^{2-}	38,66	58726	NaHS ($HS^- \rightarrow S$)	28,03	44766
$Cr_2O_7^{2-}$	36,00	55634	Na_2S ($S^{-2} \rightarrow S$)	39,02	59133
Cu ($Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$)	63,54	80305	$NaHSO_3$	52,03	71627
$CuSO_4$	159,60	20303	Na_2SO_3	63,02	79951
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	249,68	39738	$Na_2S_2O_3$	158,11	19897
Fe ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$)	55,85	74700	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	248,18	39477
$Fe(CN)_6$	211,96	32626	Pb (после осаждения $PbCrO_4$)	69,06	83923
$FeCl_3$	162,21	21008			
Fe_2O_3	79,85	90227	S ($S^{2-} \rightarrow S$)	16,03	20501
$FeSO_4$	151,91	18159	H_2S ($S^{2-} \rightarrow S$)	17,04	23150
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278,02	44407	SO_2 ($SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$)	32,03	50560
H_2O_2	17,01	23065	SO_3 ($SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$)	40,03	60242
HCN	13,51	13077	H_2SO_3	41,04	61322
Hg	100,30	00132	S_2O_8 ($S_2O_8^{2-} \rightarrow 2SO_4^{2-}$)	192,12	28357
$HgCl_2$	135,75	13274	Sb [Sb (III) → Sb (V)]	60,88	78447
$HgClNH_2$	126,03	10047	Sb_2O_3 [Sb (III) → Sb (V)]	72,88	86261
HgO	108,30	03465	$SbOKC_4H_4O_6 \cdot 0,5H_2O$	166,97	22264
J	126,90	10346	Sn [Sn (II) → Sn (IV)]	59,35	77342
HJ	127,91	10690	SnO	67,35	82834
JO_3^-	29,15	46467			

* В скобках дается схема реакции, на которой основано определение.

0,5%- и 1%-ный растворы сохраняются в прохладном месте 10—12 дней.

0,25%-ный раствор. 2,5 *г* крахмала растирают в фарфоровой ступке с 0,1 *г* HgJ_2 в тонкий порошок. Смесь переносят в стакан емк. 1,5 *л* и заливают 1 *л* кипящей воды. Энергично перемешивают. Раствору дают отстаиваться сутки, после чего сливают сифоном прозрачную жидкость.

Такой раствор сохраняется более продолжительное время.

Рекомендуется добавлять к раствору крахмала кристаллик камфоры или нафталина.

Для приготовления иодида ртути 0,3 *г* хлорида ртути $HgCl_2$ (сулема) и 0,5 *г* иодида калия KJ растворяют отдельно каждый в 10 *мл* воды. Оба раствора нагревают до кипения, сливают вместе, перемешивают и ставят в темное место. На следующий день осадок отфильтровывают и высушивают между листами фильтровальной бумаги.

Органические растворители. Кроме крахмала в иодометрии применяют (в микроанализе) органические растворители, нерастворимые в воде, например четыреххлористый углерод CCl_4, хлороформ $CHCl_3$ сероуглерод CS_2, бензол C_6H_6. Они растворяют иод с очень интенсивной окраской, позволяющей обнаруживать очень малые количества иода. Так, бензол представляет в три раза более чувствительный индикатор, чем крахмал. Титрование в этом случае ведут в небольших склянках с хорошо притертыми пробками. После добавления порции титрованного раствора склянку закрывают, смесь энергично взбалтывают и дают отстояться. Титрование продолжают до появления (или исчезновения) окраски в слое органического растворителя.

МЕРКУРОМЕТРИЯ

Для меркурометрических определений готовят раствор нитрата одновалентной ртути (азотнокислой закисной ртути).

Меркурометрическое титрование основывается на двух типах реакций.

1. Одновалентная ртуть восстанавливает трехвалентное железо до двухвалентного в присутствии избытка роданида аммония, при этом исчезает характерная для роданидного комплексного соединения трехвалентного железа кроваво-красная окраска. Таким путем количественно определяют железо, в том числе трехвалентное железо в присутствии ионов двухвалентного железа.

2. Одновалентная ртуть дает с ионами хлора мало растворимый хлорид, выпадающий в осадок ($L_{p\ Hg_2Cl_2} = 5,42 \cdot 10^{-19}$). Это позволяет определять хлориды. В качестве индикатора применяют раствор роданида железа, который обесцвечивается по окончании осаждения хлоридов.

Грамм-эквивалент $Hg_2(NO_3)_2$ в обоих случаях один и тот же, он равен:



$$Э_{Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O} = \frac{M}{2} = \frac{561,22}{2} = 280,61.$$

Ртуть азотнокислая закисная
(нитрат одновалентной ртути)

$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ Мол. вес 561,22

Нитрат одновалентной ртути — белое кристаллическое вещество со слабым запахом азотной кислоты. Пл. 4,79. На воздухе выветривается. При 70° С плавится и теряет кристаллизационную воду. При более высокой температуре разлагается на HgO и NO_2. Ядовит.

Хранят в склянках темного (оранжевого) стекла. При плохой упаковке и длительном хранении (годами) нитрат одновалентной ртути поглощает воду, частично окисляется кислородом воздуха и разлагается, выделяя окислы азота. Постепенно желтеет в результате образования основных солей. Частично разложившаяся соль может оказаться совершенно негодной к употреблению, так как окислы азота мешают устанавливать окончание титрования — обесцвечивания не наступает.

Нитрат одновалентной ртути можно получить в лаборатории растворением избытка металлической ртути в 30%-ной азотной кислоте на холоду. К 150 *г* металлической ртути приливают 150 *мл* 30%-ного раствора азотной кислоты пл. 1,180 и оставляют на несколько дней стоять на холоду (10—15°), изредка перемешивая. Смесь кислоты с выделившимися кристаллами сливают с остатка ртути и нагревают в фарфоровой чашке на водяной бане до полного растворения кристаллов и затем медленно охлаждают раствор до 0° С. Выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием и промывают небольшим количеством 2%-ного раствора азотной кислоты.

Кристаллы высушивают на пергаментной бумаге 3 час. и еще слегка влажными помещают в темную банку с притертой пробкой.

Маточный раствор упаривают до 1/3 объема и выкристаллизовывают еще некоторое количество азотнокислой закисной ртути.

Приготовление растворов

Нитрат одновалентной ртути при растворении в воде гидролизуется с образованием основных солей, выпадающих в осадок. Для предупреждения образования осадка навеску соли растворяют в небольшом объеме 6 *N* азотной кислоты, а затем уже разбавляют раствор до необходимого объема водой. В присутствии азотной кислоты одновалентная ртуть (Hg_2^{2+}) окисляется до двухвалентной (Hg^{2+}), в результате чего титр раствора непрерывно изменяется. Для предотвращения этого процесса к раствору прибавляют несколько капель металлической ртути как восстановителя.

Азотная кислота, находящаяся в растворе в избытке, растворяет металлическую ртуть с образованием соли одновалентной ртути, если же в растворе окажется слишком мало кислоты, то образуется осадок основных солей. То и другое неизбежно ведет к изменению титра раствора.

Для 0,1 *N* раствора $Hg_2(NO_3)_2$ наилучшей концентрацией азотной кислоты в растворе является 0,18—0,20 *N*. При такой кислотности титр раствора изменяется незначительно. Если кислотность раствора окажется более, чем 0,2 *N*, то часть металлической ртути растворится в избытке кислоты и кислотность раствора, таким образом, понизится до 0,2 *N*, и дальше титр раствора изменяться не будет. Если же кислотность раствора окажется меньше 0,2 *N*, то часть соли выпадет в осадок, концентрация соли понизится, а кислотность раствора повысится за счет образующейся в результате гидролиза кислоты. Поэтому кислотность раствора при приготовлении должна быть возможно близкой к 0,2 *N*.

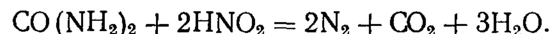
Титр раствора следует устанавливать не сразу после приготовления, а не менее чем через сутки. Еще лучше дать раствору выстояться в течение недели. Наибольшие изменения происходят в первые дни после приготовления раствора. Более старые растворы всегда имеют устойчивый титр, так как они, кроме того, постепенно освобождаются от мешающих окислов азота.

Растворы хранят в склянках темного стекла.

а) Приготовление раствора из кристаллического нитрата одновалентной ртути.

28,1 *г* $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 33,5 *мл* 6 *N* азотной кислоты и разбавляют водой до 1 *л*. Добавляют несколько капель металлической ртути и перемешивают.

Если соль имеет запах окислов азота и желтую окраску, то после ее растворения в 6 *N* азотной кислоте и разбавления водой примерно до 1/3 *л* к раствору необходимо прибавить раствор мочевины для удаления окислов азота:



$$CO(NH_2)_2 + 2HNO_2 = 2N_2 + CO_2 + 3H_2O.$$

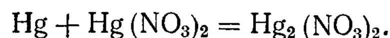
К раствору $Hg_2(NO_3)_2$ добавляют порциями по 3—5 *мл* 25%-ный раствор мочевины и сильно взбалтывают. При этом наблюдается обильное выделение газов. Когда выделение их станет незначительным, раствор разбавляют до литра. Избыток мочевины, оставшийся в растворе, титрованию не мешает.

Для приготовления 0,05 *N* раствора 14,0 *г* $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 33,5 *мл* 6*N* HNO_3, как описано выше, и разбавляют водой до 1 *л*.

б) Приготовление раствора из кристаллического нитрата двухвалентной ртути путем восстановления ее металлической ртутью.

Нитрат двухвалентной ртути $Hg(NO_3)_2$ восстанавливается металлической ртутью в 0,1 *N* растворе довольно медленно, в течение

нескольких месяцев, скорость реакции при этом прогрессивно убывает:



$$Hg + Hg(NO_3)_2 = Hg_2(NO_3)_2.$$

Из одного грамм-моля $Hg(NO_3)_2$ образуется один грамм-моль $Hg_2(NO_3)_2$, равный двум грамм-эквивалентам.

В 1 *N* растворе восстановление происходит гораздо быстрее и заканчивается в недельный срок.

17 *г* $Hg(NO_3)_2$ (см. стр. 169) растворяют в 100 *мл* 0,6 *N* азотной кислоты. Сначала навеску соли растворяют в 10 *мл* 6 *N* азотной кислоты, а затем к ней добавляют 90 *мл* воды и металлическую ртуть и оставляют стоять в течение недели, изредка перемешивая.

Через неделю к раствору добавляют 24 *мл* 6 *N* азотной кислоты и разбавляют водой до 1 *л*. Через сутки раствор пригоден для использования.

в) Приготовление раствора из металлической ртути путем растворения ее в концентрированной азотной кислоте.

При растворении металлической ртути в концентрированной азотной кислоте при комнатной температуре образуется смесь нитратов одно- и двухвалентной ртути. В присутствии мочевины реакция протекает с образованием только нитрата одновалентной ртути.

Для приготовления 1 *л* 0,1 *N* раствора $Hg_2(NO_3)_2$ помещают около 30—40 *г* чистой металлической ртути в стакан, приливают 20 *мл* 25%-ного раствора мочевины и 40 *мл* концентрированной азотной кислоты (отдельными порциями) и хорошо взбалтывают. При этом выпадает объемистый осадок азотнокислой мочевины $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ и происходит выделение пузырьков газов. Реакция протекает довольно бурно, с сильным разогреванием. Осадок азотнокислой мочевины вскоре растворяется и через 30—40 мин. (в течение которых содержимое стакана слегка подогревают) реакция практически прекращается. После окончания реакции и охлаждения раствора к нему добавляют 33,5 *мл* 6 *N* азотной кислоты и разбавляют водой до 1 *л*.

Более разбавленные растворы получают растворением соответственно меньшей навески соли. При этом необходимо соблюдать, чтобы кислотность раствора была ~ 0,2 *N* [33,5 *мл* 6 *N* раствора азотной кислоты в 1 *л* раствора $Hg_2(NO_3)_2$]. 0,01 *N* раствор готовят из 0,1 *N* разбавлением 100 *мл* 0,1 *N* раствора 0,2 *N* раствором азотной кислоты до 1 *л*.

Стандартизация растворов

а) Стандартизация по железной руде.

0,2—0,25 *г* стандартного образца железной руды (например, № 1а, содержащего 54,93% Fe) помещают в колбу емк. 250 *мл*; смачивают руду несколькими каплями воды, приливают 20 *мл*

концентрированной соляной кислоты и осторожно взбалтывают содержимое колбы до полного смачивания руды.

Колбу накрывают часовым стеклом и нагревают на песчаной бане до кипения, периодически взбалтывая.

После разложения навески руды в кипящий раствор добавляют по каплям концентрированную азотную кислоту до полного окисления железа, что узнается по окрашиванию раствора в красно-бурый цвет. Для уверенности в полноте окисления добавляют еще несколько капель азотной кислоты.

После окисления к раствору, обмывая стенки колбы, добавляют из промывалки 20—30 *мл* воды и кипятят 2—3 мин., на закрывая стеклом, для удаления окислов азота.

Сняв колбу с бани (или плитки), раствор разбавляют водой до 200 *мл*, охлаждают, добавляют 20 *мл* 40%-ного раствора роданида аммония (избыток роданида аммония необходим для предотвращения образования белой мути Hg_2Cl_2) и сразу же титруют раствором $Hg_2(NO_3)_2$.

При прибавлении раствора роданида аммония появляется очень интенсивное кроваво-красное окрашивание. При титровании раствор $Hg_2(NO_3)_2$ приливают сначала небольшими струйками до начала просветления, а затем по каплям, все время взбалтывая и наблюдая за тем, чтобы муть, образующаяся в месте падения капли, полностью исчезала.

Титрование прекращают при полном исчезновении розовой окраски. Появление темной мути в титруемом растворе — признак перетитрования. Для большей уверенности оттитровывают несколько (три-четыре) одинаковых навесок и из близко сходящихся результатов берут среднее.

Так, например, было взято три навески по 0,2500 *г* стандартного образца железной руды № 1а (содержание железа в стандартном образце 54,93%). Израсходовано в среднем 24,65 *мл*. Титр раствора $Hg_2(NO_3)_2$ по железу

$$T_{Fe} = \frac{0,2500 \cdot 54,93}{100 \cdot 24,65} = 0,005571 \text{ г/мл}.$$

б) Стандартизация по титрованному раствору железо-аммонийных квасцов.

Готовят 0,1 *N* раствор железо-аммонийных квасцов и устанавливают его титр весовым методом (см. стр. 213).

Отбирают пипеткой 25,0 *мл* раствора железо-аммонийных квасцов в колбу для титрования и прибавляют воду до 150 *мл*, 20 *мл* 25%-ного раствора роданида аммония и титруют кроваво-красный раствор раствором $Hg_2(NO_3)_2$ до обесцвечивания, как описано выше. Титр раствора рассчитывают по железу.

Например, было оттитровано 25,0 *мл* раствора железо-аммонийных квасцов с титром T_{Fe}=0,005578 *г/мл*. Израсходовано $Hg_2(NO_3)_2$

25,6 *мл* (среднее из трех титрований). Титр раствора по железу

$$T_{Hg_2(NO_3)_2/Fe} = \frac{25{,}0 \cdot 0{,}005578}{25{,}6} = 0{,}005447\ г/мл.$$

в) Стандартизация по хлориду натрия.

Для приготовления 0,1 N раствора хлорида натрия 5,8443 *г* перекристаллизованного хлорида натрия, высушенного в муфельной печи при 500—600° С до постоянного веса, растворяют в воде в мерной колбе емк. 1 *л* и доводят водой до метки. Если навеска NaCl 5,8325 *г*, то нормальность раствора будет:

$$N = \frac{5{,}8325}{58{,}443} = 0{,}09980.$$

В коническую колбу емк. 250 *мл* берут 25,0 *мл* 0,1 N раствора хлорида натрия, добавляют 25 *мл* воды, 1 *мл* 0,05 N раствора роданида аммония и 3 *мл* насыщенного раствора $Fe(NO_3)_3$. Титрование ведут 0,1 N раствором $Hg_2(NO_3)_2$ до полного обесцвечивания. В растворе образуется белый осадок Hg_2Cl_2 и изменение окраски раствора хорошо заметно.

Для определения индикаторной поправки берут 50 *мл* воды в такую же колбу, добавляют 1 *мл* 0,05 N раствора роданида аммония и 3 *мл* насыщенного раствора $Fe(NO_3)_3$ и титруют до обесцвечивания. Расход раствора $Hg_2(NO_3)_2$ дает индикаторную поправку, которую вычитают из отсчетов по бюретке при титровании проб. Индикаторную поправку находят как среднее из трех отдельных титрований.

Применяемые реактивы. 1. 0,05 N раствор роданида аммония. 3,8 *г* NH_4SCN растворяют в 1 *л* воды в мерной колбе.

2. Насыщенный раствор нитрата трехвалентного железа приготовляют растворением 20—30 *г* $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в 10—20 *мл* воды. Для просветления раствора добавляют несколько капель концентрированной азотной кислоты.

Титр 0,1 N раствора $Hg_2(NO_3)_2$ по железу $T_{Fe} = 0{,}005585$ *г/мл*, по окиси железа $T_{Fe_2O_3} = 0{,}007985$ *г/мл*, по хлориду натрия $T_{NaCl} = 0{,}005844$ *г/мл*, по хлору $T_{Cl} = 0{,}003545$ *г/мл*.

МЕРКУРИМЕТРИЯ

Для меркуриметрических определений готовят титрованные растворы солей двухвалентной ртути, главным образом нитрата двухвалентной ртути $Hg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5H_2O$.

Определение хлоридов основывается на образовании малодиссоциирующего хлорида ртути $HgCl_2$:



$$Hg^{2+} + 2Cl^- \rightarrow HgCl_2.$$

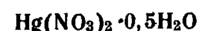
Грамм-эквивалент $Hg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5H_2O$

$$Э_{Hg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5H_2O} = \frac{M}{2} = \frac{333{,}61}{2} = 166{,}80.$$

Титрование выполняется в кислой среде.

Ртуть азотнокислая окисная

(нитрат двухвалентной ртути)



$Hg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5H_2O$ **Мол. вес 333,61**

Нитрат двухвалентной ртути — бесцветное кристаллическое вещество. Пл. 4,39.

Хорошо растворим в воде, при этом гидролизуется. Т. пл. 79° С.

Для получения соли к нагретой до 50—60° С смеси 100 *мл* концентрированной азотной кислоты и 60 *мл* воды добавляют 100 *г* металлической ртути, перемешивают и нагревают, добавляя через каждые 20—30 мин. по 10 *мл* азотной кислоты (1 : 1) до полного растворения ртути и окисления Hg_2^{2+} (проба не должна давать мути от добавления соляной кислоты).

Раствор упаривают на водяной бане при 70° С до образования небольшой пленки, которую разбивают стеклянной палочкой и переводят в раствор нагреванием до 80° С, раствор оставляют стоять на ночь при 5—10° С ниже нуля. Кристаллы отфильтровывают с отсасыванием, промывают 20 *мл* азотной кислоты (1 : 1) и помещают в банку с притертой пробкой. Маточный раствор упаривают и получают новую порцию кристаллов.

Приготовление раствора и его стандартизация

Для приготовления 0,1 N раствора $Hg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5H_2O$ 17 *г* растворяют в воде, к которой добавлено 20 *мл* 6 N азотной кислоты (403 *мл* азотной кислоты пл. 1,40 разбавляют до 1 *л* водой). Раствор разбавляют водой до 1 *л* и перемешивают.

Раствор $Hg(NO_3)_2$ можно приготовить из металлической ртути. 10,03 *г* очищенной ртути растворяют при нагревании в 50 *мл* 50%-ного раствора HNO_3. Кипятят до удаления окислов азота, охлаждают, переводят в мерную колбу емк. 1 *л*, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Для приготовления раствора из окиси ртути 10,83 *г* HgO растворяют в 50 *мл* 50%-ной HNO_3 и разбавляют водой до 1 *л*.

Титр раствора $Hg(NO_3)_2$ устанавливают по 0,1 N раствору хлорида. (Приготовление 0,1 N раствора NaCl см. стр. 197.) Отбирают 25,0 *мл* 0,1 N раствора NaCl в колбу для титрования, добавляют воду до 100 *мл*, пять капель раствора индикатора и 4 *мл* 0,2 N раствора азотной кислоты. В качестве индикатора применяют 2%-ный этанольный раствор дифенилкарбазона или насыщенный этанольный

раствор дифенилкарбазида (см. стр. 90). Титруют 0,1 N раствором до появления фиолетово-синего окрашивания. Необходимо точно соблюдать кислотность раствора, pH его должен быть в пределах 1,5—2,0; при излишней кислотности окраска появляется после достижения точки эквивалентности, а при недостаточной кислотности окраска появляется слишком рано.

В качестве индикатора можно применять 10%-ный раствор нитропруссида натрия (см. стр. 67). В колбу для титрования отбирают 25,0 *мл* 0,1 N раствора хлорида натрия, добавляют 5 *мл* азотной кислоты (1 : 4), 10%-ного раствора нитропруссида натрия (0,1 *мл* на каждые 10 *мл* раствора хлорида) и титруют 0,1 N раствором $Hg(NO_3)_2$ до появления белой неисчезающей мути.

Так как при титровании в присутствии нитропруссида натрия наблюдается несколько больший расход раствора $Hg(NO_3)_2$, то в результат титрования необходимо вносить индикаторную поправку. Для этого по объему затраченного на титрование раствора $Hg(NO_3)_2$ и его нормальности рассчитывают приблизительно концентрацию $HgCl_2$ в растворе в конце титрования. Затем приготовляют равный ему объем раствора $HgCl_2$ найденной концентрации и добавляют такое же количество капель индикатора, как и при титровании. К приготовленному раствору прибавляют по каплям титрованный раствор $Hg(NO_3)_2$ до появления белой мути. Затраченный при этом объем $Hg(NO_3)_2$ и является индикаторной поправкой. Эта поправка в дальнейшем вычитается из объема раствора $Hg(NO_3)_2$, пошедшего на титрование хлорида.

БРОМАТОМЕТРИЯ

В броматометрии в качестве рабочего титрованного раствора применяют раствор бромата калия (бромноватокислого калия).

Калий бромноватокислый

(бромат калия)

$KBrO_3$ Мол. вес 167,008

Бромат калия — белое кристаллическое вещество. Пл. 3,24. При 434° С плавится и разлагается на KBr и O_2. Бромат калия может вызвать воспламенение этанола и глицерина.

Растворимость бромата калия в 100 *мл* воды: 6,95 *г* при 20° С; 49,8 *г* при 100° С. Хранят в банках оранжевого стекла с притертой пробкой. Может служить исходным веществом для установки титра раствора тиосульфата натрия.

Бромат калия перекристаллизовывают из водного раствора и затем высушивают в сушильном шкафу при 150—180° С. Из препарата (х. ч.) можно готовить титрованные растворы без перекристаллизации соли.

Положительно пятивалентный бром в бромате калия приобретает шесть электронов и превращается при этом в одновалентный анион Br^-. E_0=1,42 *в*:



$$BrO_3^- + 6e + 6H^+ = Br^- + 3H_2O.$$

Следовательно, грамм-эквивалент бромата калия равен его грамм-молекуле, деленной на шесть:

$$Э_{KBrO_3} = \frac{M}{6} = \frac{167,008}{6} = 27,835\ г.$$

Приготовление 0,1 N раствора бромата калия

Для приготовления 0,1 N раствора бромата калия 2,7835 *г* химически чистого или перекристаллизованного и высушенного 1—2 часа при 180° С бромата калия растворяют в воде в мерной колбе емк. 1 *л* и доводят водой до метки.

Для определения сурьмы и мышьяка готовят растворы бромата калия с заранее заданным титром.

Для определения сурьмы 1,3708 *г* бромата калия растворяют в воде и доводят в мерной колбе объем до 1 *л* водой, 1 *мл* такого раствора соответствует 3 *мг* сурьмы $T_{KBrO_3/Sb} = 0,003000$ *г/мл*.

Для определения мышьяка 1,4840 *г* бромата калия растворяют в воде и доводят водой объем в мерной колбе до 1 *л*. 1 *мл* такого раствора соответствует 2 *мг* мышьяка $T_{KBrO_3/As} = 0,002000$ *г/мл*.

В случае необходимости титр раствора бромата калия проверяют по раствору тиосульфата, по мышьяковистому ангидриду или металлической сурьме.

Стандартизация раствора бромата калия

а) Стандартизация по раствору тиосульфата.

Отбирают пипеткой 25,0 *мл* приготовленного 0,1 N раствора бромата калия в колбу для титрования. Прибавляют 5 *мл* 4 N соляной кислоты или 5 *мл* разбавленной (1 : 5) серной кислоты и 10 *мл* 20%-ного раствора иодида калия. Перемешивают, дают раствору постоять 10 мин. и разбавляют водой до 150—200 *мл*. Выделившийся иод оттитровывают 0,1 N раствором тиосульфата натрия, прибавляя вблизи конечной точки 2—3 *мл* раствора крахмала.

Нормальность раствора бромата калия вычисляют из отношения

$$\frac{N_{KBrO_3}}{N_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O}} = \frac{v_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O}}{v_{KBrO_3}}.$$

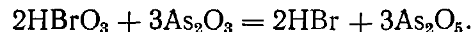
б) Стандартизация по мышьяковистому ангидриду

Готовят 250 *мл* 0,1 N раствора арсенита натрия. Для этого отвешивают 1,2365 *г* чистого мышьяковистого ангидрида As_2O_3 ($Э_{As_2O_3}$ = =49,46) и растворяют его в 10—15 *мл* 1 N раствора NaOH. Прибавляют

к раствору 1 N раствор серной или соляной кислоты до нейтральной или слабокислой реакции по лакмусу. Раствор переводят в мерную колбу емк. 250 *мл*, тщательно смывают стакан, в котором производилось растворение, и воронку водой, после чего доводят раствор в колбе водой до метки и перемешивают.

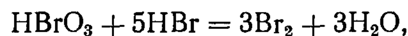
Для титрования отбирают пипеткой 25,0 *мл* приготовленного раствора арсенита в коническую колбу, добавляют 20 *мл* 24%-ной соляной кислоты (пл. 1,12), прибавляют 5—6 капель раствора метилового оранжевого, слегка подогревают и титруют раствором бромата, все время перемешивая раствор.

Бромноватая кислота окисляет арсенит:



$$2HBrO_3 + 3As_2O_3 = 2HBr + 3As_2O_5.$$

После окончания окисления арсенита небольшой избыток бромата окисляет накопившийся в растворе бромистый водород:



$$HBrO_3 + 5HBr = 3Br_2 + 3H_2O,$$

а выделившийся в результате реакции бром разрушает индикатор-азокраситель и раствор изменяет бледно-розовую окраску на бледно-желтую.

Индикатор разрушается вблизи конечной точки в силу того, что в месте падения капель бромата создается временный избыток ионов BrO_3^-, что сопровождается выделением свободного брома. Поэтому вблизи конечной точки к раствору добавляют еще несколько капель раствора индикатора и титруют далее медленно, перемешивая раствор после добавления каждой капли бромата.

Титруют несколько порций раствора арсенита и по близкосходящимся отсчетам вычисляют нормальность раствора бромата, как обычно.

Некоторые авторы рекомендуют оттитровывать одну пробу ориентировочно, а затем при повторном точном титровании добавлять индикатор незадолго до достижения конечной точки.

В качестве индикатора вместо метилового оранжевого можно применять метиловый красный, а также 0,1—0,2%-ный водные растворы красителей бордо, фуксина, нафтолового сине-черного или бриллиант-понсо 5R.

в) Стандартизация по сурьме.

0,13—0,15 *г* истертой в порошок сурьмы растворяют в 15 *мл* концентрированной серной кислоты при нагревании. Раствор по охлаждении разбавляют водой до 100 *мл*, добавляют 3—5 капель раствора метилового оранжевого или метилового красного и титруют броматом калия до обесцвечивания. Титр рассчитывают по сурьме.

Например, если навеска сурьмы —0,1352 *г*, а расход бромата калия —22,1 *мл*, то

$$T_{Sb} = \frac{0,1352}{22,1} = 0,006118\ г/мл.$$

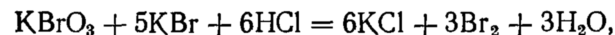
Если навеска сурьмы —0,1412 *г*, а расход бромата калия — 23,1 *мл*, то

$$T_{Sb} = \frac{0,1412}{23,1} = 0,006113\ г/мл.$$

Среднее $T_{Sb} = 0,006116$ *г/мл*.

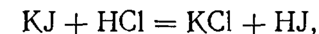
БРОМОМЕТРИЯ (БРОМИД-БРОМАТНЫЙ МЕТОД)

Для определения многих органических соединений (фенол, анилин, окси- и аминопроизводные бензола) пользуются смесью бромата с бромидом ($KBrO_3$ и KBr), которые в кислой среде выделяют свободный бром:

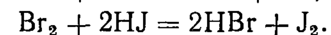


$$KBrO_3 + 5KBr + 6HCl = 6KCl + 3Br_2 + 3H_2O,$$

бром в момент выделения бромирует органическое соединение. Избыток брома заменяют иодом, прибавляя в кислый раствор иодид калия:



$$KJ + HCl = KCl + HJ,$$



$$Br_2 + 2HJ = 2HBr + J_2.$$

Иод, выделившийся в количестве эквивалентном избыточному брому, титруют раствором тиосульфата, добавляя вблизи конечной точки 2—3 *мл* крахмала.

Приготовление 0,1 *N* раствора бромид-бромата и его стандартизация

2,7835 *г* бромата калия растворяют в воде, к раствору добавляют 10 *г* бромида калия. После растворения солей раствор переводят в мерную колбу емк. 1 *л* и разбавляют водой до метки.

Титр раствора устанавливают иодометрически. Отбирают пипеткой 25,0 *мл* бромид-броматного раствора в колбу для титрования и прибавляют 25 *мл* концентрированной соляной кислоты. Приливают 10 *мл* 10%-ного раствора иодида калия и через 3 мин. оттитровывают выделившийся иод раствором тиосульфата натрия, добавляя вблизи конечной точки раствор крахмала.

Нормальность раствора вычисляют, как обычно. Раствор бромид-бромата часто применяют для титрования 8-оксихинолинатов металлов после их растворения в разбавленной соляной кислоте.

Грамм-эквиваленты металлов при их определении броматометрическим методом через 8-оксихинолинаты приведены в табл. 19.

При определении алюминия в магниевых сплавах с применением 8-оксихинолина применяют 0,5 N раствор бромид-бромата. Для приготовления такого раствора ~ 14 *г* бромата калия и 50,0 *г* бромида калия растворяют в воде, раствор фильтруют и разбавляют водой до 1 *л*.

Таблица 19

Грамм-эквиваленты (Э) металлов при их определении бромато-метрическим методом через 8-оксихинолинаты

Определяемый металл	Э	lg Э	Определяемый металл	Э	lg Э
Al	2,248	35180	Mo	11,99	07896
Bi	17,42	24097	Ni	7,339	86564
Cd	14,05	14771	Pb	25,90	41330
Ce	11,68	06733	Sb	10,15	00634
Co	7,367	86729	Th	14,50	16147
Cu	7,943	89998	Ti	59,88	77725
Fe	4,654	66783	U	19,84	29754
Ga	5,810	76418	V	6,368	80400
In	9,568	98082	Zn	8,171	91228
Mg	3,039	48273	Zr	5,701	75597
Mn	6,867	83677			

Для стандартизации раствора отбирают калиброванной пипеткой 5 *мл* раствора бромид-бромата в колбу для титрования, добавляют 40 *мл* воды, 10 *мл* 10%-ного раствора KJ и 20 *мл* соляной кислоты (1 : 1). Закрыв колбу резиновой пробкой, хорошо перемешивают, дают постоять 3 мин., разбавляют водой до 150 *мл* и титруют 0,1 *N* раствором $Na_2S_2O_3$ до тех пор, пока бурая окраска иода станет светло-желтой. Затем добавляют раствор крахмала и дотитровывают синий раствор до полного обесцвечивания.

ВАНАДАТОМЕТРИЯ

В ванадатометрии рабочим титрованным раствором служит раствор ванадата аммония (ванадиевокислого аммония) NH_4VO_3.

Аммоний ванадиевокислый

(метаванадат аммония)

NH_4VO_3 Мол. вес 116,98

Ванадат аммония — белые или светло-желтые кристаллы. Мало растворим в воде, этаноле, ацетоне, эфире. Растворимость ванадата аммония в 100 *мл* воды: 0,65 *г* при 18° С; 6,7 *г* при 70° С (наибольшая растворимость). Аммиак повышает растворимость ванадата, соли аммония понижают ее; в насыщенном растворе хлорида аммония ванадат не растворяется. Водные растворы ванадата разлагаются вследствие гидролиза и желтеют. При температуре выше 135° С в вакууме ванадат начинает терять NH_3. При прокаливании на воздухе разлагается на NH_3, H_2O и пятиокись ванадия V_2O_5.

Технический препарат ванадата аммония содержит соли K, Na, Al, Cr, Fe, Cu и других металлов, от которых он очищается перекристаллизацией. 100 *г* NH_4VO_3 растворяют в смеси 1500 *мл* воды и 60 *мл* концентрированного аммиака при нагревании до 70° С, дают раствору постоять 40 мин. и фильтруют через складчатый фильтр (Ю. В. Карякин[1] рекомендует добавлять после растворения ванадата 2 *г* активированного угля).

К фильтрату добавляют 20 *г* сухого NH_4Cl (или 150 *г* NH_4NO_3), выпавший осадок NH_4VO_3 отфильтровывают с отсасыванием, промывают 2%-ным раствором NH_4Cl (или дистиллированной водой), а затем этанолом и сушат при 20—25° С (не выше).

Ванадат аммония можно получить из пятиокиси ванадия. Пятиокись ванадия сплавляют со смесью 53 ч. Na_2CO_3, 69 ч. K_2CO_3 и 15 ч. KNO_3, плав выщелачивают водой, раствор фильтруют и прибавляют сухой NH_4Cl в 4 раза больше, чем требуется теоретически на навеску V_2O_5. Выпавший ванадат аммония отфильтровывают с отсасыванием и сушат, как описано выше.

Грамм-эквивалент ванадата аммония равен его молекулярному весу, так как ион VO_3^- при окислении принимает один электрон и пятивалентный ванадий при этом восстанавливается до четырехвалентного состояния.

Приготовление растворов ванадата аммония

Чаще всего в аналитической практике применяют 0,1; 0,05; 0,01 и 0,001 *N* растворы ванадата аммония.

Для приготовления 0,1 *N* раствора ~ 11,7 *г* ванадата аммония помещают в чистый литровый стакан и приливают 150—200 *мл* воды. Затем добавляют небольшими порциями 150 *мл* концентрированной серной кислоты при непрерывном энергичном помешивании. При добавлении серной кислоты вначале выпадает пятиокись ванадия — бурый осадок, который в дальнейшем растворяется в серной кислоте при взбалтывании. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу и, тщательно смыв стенки стакана, в котором производилось растворение, доводят объем водой до метки и перемешивают.

Кислотность полученного раствора составляет ~ 6 *N*.

Растворы ванадата меньшей концентрации готовят растворением навески в 6 *N* HCl в мерной колбе.

Растворы ванадата хранят на рассеянном свету в склянках с хорошо закрытой пробкой. Титр не изменяется в течение нескольких лет.

---

[1] Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. Чистые химические реактивы. М., Госхимиздат, 1955.

Стандартизация растворов ванадата аммония

Раствор ванадата аммония стандартизируют по соли Мора, металлическому железу (фортепьянной проволоке), сернокислому гидразину, а также по окиси железа или стандартному образцу железной руды.

а) Стандартизация по соли Мора.

Для стандартизации 0,1 N раствора ванадата аммония берут несколько навесок по 1,000 *г* растертой в ступке кристаллической соли Мора и растворяют каждую из них в 25—30 *мл* воды, к которой добавлено 5 *мл* концентрированной серной кислоты. Прибавляют три-пять капель 0,1%-ного раствора фенилантраниловой кислоты и титруют двухвалентное железо раствором ванадата до изменения цвета раствора от бледно-голубого до вишнево-красного.

В качестве индикатора применяют также дифениламин или дифениламиносульфонат (см. стр. 147). К титруемому раствору добавляют пять капель дифениламина и титруют до перехода бесцветной окраски в сине-фиолетовую. Добавляют три—пять капель дифениламиносульфоната и титруют до появления красно-фиолетового окрашивания.

Такие же навески соли Мора оттитровывают раствором бихромата известной нормальности, применяя тот же индикатор, с которым титровали раствором ванадата.

Нормальность раствора ванадата рассчитывают по формуле

$$N = \frac{v \cdot N_{K_2Cr_2O_7} \cdot a_1}{v_1 \cdot a},$$

где N — нормальность раствора ванадата;
v — израсходованный объем раствора бихромата;
$N_{K_2Cr_2O_7}$ — нормальность раствора бихромата;
a_1 — навеска соли Мора, взятая для титрования раствором ванадата;
v_1 — израсходованный объем раствора ванадата;
a — навеска соли Мора, взятая для титрования раствором бихромата.

Если навески соли Мора были взяты одинаковыми, тогда множители a_1 и a сокращаются и формула принимает вид:

$$N = \frac{v \cdot N_{K_2Cr_2O_7}}{v_1}.$$

Удобно устанавливать нормальность ванадата по 0,1 N раствору соли Мора. Для этого оттитровывают раствором ванадата и бихромата одинаковые объемы (25,0 *мл*) соли Мора с одним и тем же индикатором и вычисляют нормальность по указанной формуле.

б) Стандартизация по раствору бихромата калия через соль Мора.

Отбирают 25 *мл* титрованного 0,1 N раствора $K_2Cr_2O_7$, добавляют 25 *мл* смеси Кнопа, воду до 150 *мл*, пять капель фенилантраниловой кислоты и титруют 0,1 N раствором соли Мора до перехода фиолетовой окраски в зеленую.

Отбирают 25 *мл* стандартизируемого раствора ванадата, добавляют 25 *мл* смеси Кнопа, 40 *мл* H_2SO_4, разбавленной 1 : 3, воду до 150 *мл*, добавляют пять капель фенилантраниловой кислоты и титруют 0,1 N раствором соли Мора до перехода окраски от фиолетовой в зеленую.

Если объемы растворов $K_2Cr_2O_7$ и NH_4VO_3 отбирают одной и той же пипеткой, то нормальность вычисляют по формуле

$$N_{NH_4VO_3} = \frac{N_{K_2Cr_2O_7} \cdot v_2}{v_1},$$

где v_2 — объем соли Мора, пошедший на титрование раствора NH_4VO_3, *мл*;
v_1 — объем соли Мора, пошедший на титрование раствора $K_2Cr_2O_7$, *мл*.

в) Стандартизация титра по металлическому железу (фортепьянной проволоке).

0,15 *г* металлического железа помещают в колбу, добавляют 0,5—1,0 *г* бикарбоната натрия, 100 *мл* разбавленной 1 : 5 серной кислоты и сразу же закрывают колбу пробкой с клапаном Бунзена или с трубкой, дважды согнутой под прямым углом. Внутри колбы эта трубка оканчивается непосредственно под пробкой, а наружный длинный конец ее погружают в стаканчик или колбочку с насыщенным раствором бикарбоната натрия.

Колбу с навеской нагревают на песчаной бане до полного растворения железа, затем охлаждают. Конец трубки должен все время находиться в растворе бикарбоната. При охлаждении происходит периодическое засасывание раствора бикарбоната в колбу и в результате взаимодействия его с кислотой выделяется CO_2, который вытесняет воздух из колбы, чем предохраняет двухвалентное железо от окисления.

К остывшему раствору добавляют три капли раствора фенилантраниловой кислоты и титруют раствором ванадата аммония до появления вишнево-красной окраски. Можно титровать также в присутствии дифениламина или дифениламиносульфоната.

Титр раствора ванадата аммония по железу вычисляют по формуле

$$T_{NH_4VO_3/Fe} = \frac{n \cdot a}{100 \cdot v},$$

где n — навеска железа; a — процентное содержание железа в образце фортепьянной проволоки; v — объем ванадата аммония, израсходованный при титровании, *мл*.

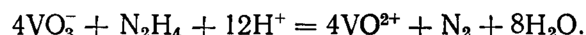
Нормальность раствора находят по формуле

$$N = \frac{T_{Fe} \cdot 1000}{55,85}.$$

г) Стандартизация по сернокислому гидразину.

Точную навеску дважды перекристаллизованного и высушенного до постоянного веса над серной кислотой сернокислого гидразина $NH_2NH_2 \cdot H_2SO_4$ (мол. вес 130,12) растворяют в избытке раствора ванадата аммония и избыток его оттитровывают раствором соли Мора.

В кислой среде ванадат аммония окисляет гидразин по уравнению



$$4VO_3^- + N_2H_4 + 12H^+ = 4VO^{2+} + N_2 + 8H_2O.$$

На грамм-молекулу гидразина затрачивается четыре грамм-эквивалента ванадата.

0,15 или 0,30 *г* сернокислого гидразина помещают в колбу для титрования и прибавляют соответственно 25,0 или 50,0 *мл* раствора ванадата аммония, отмеренных бюреткой или пипеткой и нагревают раствор до 60—80° С, хорошо перемешивая, до прекращения выделения пузырьков азота. Раствор охлаждают и, добавив к нему три-пять капель раствора фенилантраниловой кислоты, титруют избыток ванадата аммония раствором соли Мора до исчезновения вишнево-красного окрашивания.

Затем устанавливают соотношение нормальностей растворов ванадата аммония и соли Мора путем титрования ванадата аммония солью Мора в присутствии трех капель фенилантраниловой кислоты.

Нормальность раствора ванадата аммония вычисляют по формуле

$$N = \frac{a \cdot 1000}{32,53\,(v_1 - v_2) \cdot K},$$

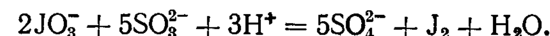
где N — нормальность раствора ванадата аммония;
a — навеска гидразина, *г*;
32,53 — грамм-эквивалент гидразина;
v_1 — объем раствора ванадата, добавленный к гидразину, *мл*;
v_2 — объем раствора соли Мора, израсходованного на титрование избытка ванадата аммония, *мл*;
K — коэффициент пересчета соли Мора на ванадат аммония.

ИОДАТОМЕТРИЯ

В иодатометрии рабочими растворами служат раствор иодата калия KJO_3 или раствор смеси иодата калия KJO_3 с иодидом калия KJ.

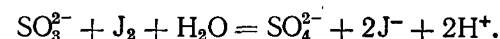
Окисление иодатом, в зависимости от условий, протекает различно. Сернистая кислота (при определении серы в чугунах и ста-

лях) в кислой среде окисляется сначала с восстановлением иодата до свободного иода:



$$2JO_3^- + 5SO_3^{2-} + 3H^+ = 5SO_4^{2-} + J_2 + H_2O.$$

Выделившийся иод восстанавливается дальше до иодида (J^-) находящимся в избытке сульфитом:



$$SO_3^{2-} + J_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2J^- + 2H^+.$$

После того как ионы сульфита полностью будут окислены, избыточная капля раствора KJO_3 вызовет выделение свободного иода



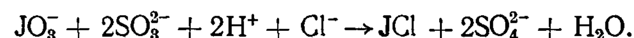
$$JO_3^- + 5J^- + 6H^+ = 3J_2 + 3H_2O,$$

вследствие чего появляется синее окрашивание раствора, содержащего крахмал.

В этой реакции грамм-эквивалент KJO_3 равен

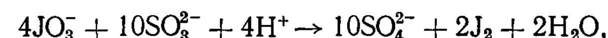
$$Э_{KJO_3} = \frac{M}{6} = \frac{214,00}{6} = 35,667.$$

При титровании в сильнокислой среде (3,5—4,0 N HCl) иодид восстанавливается до однохлористого иода:



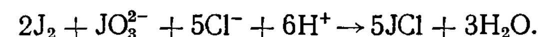
$$JO_3^- + 2SO_3^{2-} + 2H^+ + Cl^- \rightarrow JCl + 2SO_4^{2-} + H_2O.$$

Индикатором в этом случае служит хлороформ или четыреххлористый углерод. Окисление протекает в две стадии: сначала выделяется свободный иод



$$4JO_3^- + 10SO_3^{2-} + 4H^+ \rightarrow 10SO_4^{2-} + 2J_2 + 2H_2O,$$

а затем иод вступает в реакцию с иодидом:



$$2J_2 + JO_3^{2-} + 5Cl^- + 6H^+ \rightarrow 5JCl + 3H_2O.$$

Таким образом, элементарный иод, выделившийся вначале, затем переходит в JCl. Поэтому окраска хлороформа или четыреххлористого углерода во время титрования (при сильном взбалтывании) постепенно становится интенсивной, а затем начинает бледнеть и совсем исчезает.

Грамм-эквивалент иодата в этом случае составляет:

$$Э_{KJO_3} = \frac{M}{4} = \frac{214,00}{4} = 53,50.$$

12*

Иодноватокислый калий

(иодат калия)

KJO_3 Мол. вес 214,00

Иодат калия — белое кристаллическое вещество. Пл. 3,89. При 560° С плавится, при дальнейшем нагревании разлагается.

Растворимость в 100 *мл* воды: 4,7 *г* при 0° С; 8,13 *г* при 20° С; 32,3 *г* при 100° С. Нерастворим в этаноле. При хранении на воздухе влагу не поглощает. Хранят его в банках оранжевого стекла.

Реактивы х. ч. или ч. д. а. содержат 99,8% KJO_3.

Для перекристаллизации растворяют 150 *г* соли в 1 *л* нагретой до 70—80° С воды. Раствор фильтруют и охлаждают. Выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием и промывают на воронке 50 *мл* воды, сушат на воздухе при 30—40° С и хранят в хорошо закрытой банке оранжевого стекла. Перед взятием навески препарат высушивают в сушильном шкафу при 150—180° С.

Приготовление растворов и их стандартизация

Из химически чистого или перекристаллизованного и высушенного при 180° С иодата калия можно готовить растворы по точной навеске.

Для приготовления 0,1 *N* раствора 3,5667 *г* KJO_3 для титрований в кислой среде или 5,3500 *г* для титрований в сильносолянокислой среде растворяют в воде и разбавляют в мерной колбе емк. 1 *л* до метки.

Для определений серы в чугунах и сталях при сжигании навески в токе кислорода применяют 0,0025 *N* раствор иодид-иодатной смеси. Растворяют 0,0892 *г* KJO_3, 17 *г* KJ и 0,4 *г* KOH в воде и раствор разбавляют до 1 *л* в мерной колбе. Титр раствора устанавливают по стандартному образцу чугуна или стали.

Растворы иодата (а также иодид-иодата) очень устойчивы.

В случае необходимости титр раствора контролируют по определяемому веществу. Титр можно устанавливать по металлическим сурьме, олову, мышьяковистому ангидриду As_2O_3, металлическим таллию или железу, ферроцианиду калия $K_4[Fe(CN)_6]$.

Титрование в сильносолянокислой среде в присутствии органического растворителя. Рассмотрим стандартизацию раствора по олову. 0,15 *г* чистого металлического олова растворяют в 20 *мл* концентрированной соляной кислоты в колбе для титрования с притертой пробкой, раствор разбавляют водой до 50 *мл*, добавляют 50 *мл* концентрированной соляной кислоты, 5 *мл* хлороформа или четыреххлористого углерода и титруют 0,1 *N* раствором KJO_3, приливая его небольшими порциями. После прибавления каждой порции раствора KJO_3 колбу закрывают притертой пробкой и сильно взбалтывают. Окраска хлороформа сначала становится фиолетовой, затем темнеет, после чего начинает светлеть и в точке эквивалентности окраска полностью исчезает.

Титр раствора по олову находят делением навески олова на число миллилитров раствора KJO_3, затраченного на ее титрование.

1 *мл* точно 0,1 *N* раствора KJO_3 соответствует 0,003746 *г/мл* As, 0,005935 *г/мл* Sn, 0,006088 *г/мл* Sb, 0,003203 *г/мл* SO_2, 0,004003 *г/мл* SO_3^{2-} 0,001603 *г/мл* S.

ЦЕРИМЕТРИЯ

В цериметрии рабочим титрованным раствором служит раствор сульфата церия (IV) $Ce(SO_4)_2$.

Четырехвалентный церий в кислой среде является сильным окислителем. Он восстанавливается до трехвалентного состояния. Окислительно-восстановительный потенциал $E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = +1{,}55$ *в*. Грамм-эквивалент равен молекулярному весу сульфата церия.

Титрованию солью церия (IV) не мешают присутствующие в титруемом растворе многие органические вещества (например, спирты). Титрование возможно в сернокислых и солянокислых растворах. Им можно титровать горючие растворы. Титр растворов солей церия не изменяется при кипячении.

Титрованию солями церия мешают ионы фосфата, образующие осадок фосфата церия (IV), этот недостаток устраняют увеличением кислотности выше 1 *N*.

Для приготовления титрованных растворов солей церия служит двойная соль сульфата церия и аммония $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$, а также сульфат церия — кристаллогидрат $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ или безводный $Ce(SO_4)_2$.

Церий сернокислой

[сульфат церия(IV)]

$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ Мол. вес 404,30

Сульфат церия — желтые игольчатые кристаллы. При 155° С обезвоживается, переходя в темно-желтый порошок $Ce(SO_4)_2$. При 300° С сульфат церия разлагается на CeO_2 и SO_3. Водные растворы сульфата церия желтого цвета, гидролизуются. Хорошо растворим в разбавленных кислотах, образуя оранжевые растворы.

Для получения сульфата четырехвалентного церия препарат сульфата хлорида или карбоната трехвалентного церия растворяют в 0,5 *N* серной кислоте и осаждают церий избытком насыщенного на холоду раствора щавелевой кислоты. Осадок промы-

вают декантацией в стакане, а затем на фильтре горячей водой до полного удаления щавелевой кислоты. (Отдельные порции промывных вод проверяют аммиачным раствором хлорида кальция.) Полученный осадок высушивают в фарфоровой чашке, затем помещают в муфельную печь и прокаливают, сначала при невысокой температуре до сгорания органических веществ, а затем при 700—800° С до превращения Ce_2O_3 (белый порошок) в CeO_2 (кристаллы светло-желтого цвета). При более высокой температуре осадок прокаливать не рекомендуется, так как полученная после этого двуокись церия почти не растворима в серной кислоте.

Из полученной двуокиси церия приготовляют раствор сульфата четырехвалентного церия путем растворения ее в серной кислоте.

Приготовление растворов

Растворы солей церия всегда бывают загрязнены другими редкоземельными элементами.

Для приготовления 0,1 *N* раствора церия к 500 *мл* воды приливают 30 *мл* концентрированной серной кислоты, перемешивают и всыпают 64 *г* двойной соли сульфата церия и аммония (*Э* = 632,55), хорошо перемешивают до полного растворения соли. После охлаждения, если раствор мутный, его фильтруют и доводят объем водой до 1 *л*.

Для приготовления раствора из сульфата четырехвалентного церия поступают так же: берут 41 *г* $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ или 34 *г* $Ce(SO_4)_2$ на 1 *л* раствора.

Для приготовления 0,02 *N* раствора сульфата четырехвалентного церия 3,5—4 *г* CeO_2 растворяют в стакане в 100 *мл* разбавленной 1 : 1 серной кислоты при перемешивании и нагревании на водяной бане. Нагревание продолжают 2—3 часа, пока почти вся CeO_2 не перейдет в раствор.

Стакан накрывают часовым стеклом для предупреждения испарения воды. Затем раствор разбавляют водой до 600—700 *мл*, охлаждают и фильтруют через фильтр (красная лента) в мерную колбу емк. 1 *л*. После смывания стакана и фильтра водой раствор доводят до метки.

Для приготовления 0,1 *N* раствора берут 20 *г* двуокиси церия, 500 *мл* серной кислоты (1 : 1) и далее поступают, как описано выше.

В 0,1 *N* растворе соли церия должно содержаться ~1 *N* свободной кислоты. При кислотности ниже 0,5 *N* может образоваться осадок вследствие гидролиза.

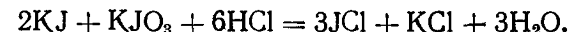
Кислые растворы соли четырехвалентного церия хорошо сохраняют свой титр без изменения длительное время. Титр раствора соли церия изменяется за год не более чем на 0,02%.

Стандартизация растворов

а) Стандартизация по мышьяковистому ангидриду.

Точную навеску мышьяковистого ангидрида (0,15—0,20 *г*) помещают в коническую колбу емк. 250 *мл*, приливают 15 *мл* 2 *N* раствора едкого натра и слегка нагревают для ускорения растворения. После полного растворения мышьяковистого ангидрида раствор охлаждают, приливают 25 *мл* разбавленной серной кислоты 1 : 5, разбавляют водой до 100 *мл*, прибавляют три капли 0,01*М* раствора четырехокиси осмия (0,25 *г* OsO_4 в 100 *мл* 0,1 *N* серной кислоты) в качестве катализатора. Добавляют одну-две капли раствора ферро-*о*-фенантролина и титруют 0,1 *N* раствором $Ce(SO_4)_2$ до перехода красновато-оранжевой окраски раствора в бледно-голубую.

Мышьяковистая кислота без катализатора практически не окисляется. Вместо четырехокиси осмия можно применять раствор однохлористого иода JCl. Раствор монохлорида иода готовят растворением 0,278 *г* иодата калия KJO_3 и 0,178 *г* иодида калия KJ в 250 *мл* воды. После их растворения добавляют 250 *мл* концентрированной соляной кислоты. Протекает реакция



$$2KJ + KJO_3 + 6HCl = 3JCl + KCl + 3H_2O.$$

Так как в полученном растворе может оказаться избыток иодида или иодата, то раствор после охлаждения титруют разбавленным раствором иодата или иодида — в зависимости от того, какая соль в избытке, добавив к раствору 10 *мл* хлороформа или четыреххлористого углерода. От избытка иодата калия слой хлороформа остается бесцветным, а от избытка иодида приобретает фиолетовое окрашивание. Титрование ведут до тех пор, пока слой хлороформа окрасится после сильного взбалтывания в очень слабый фиолетовый цвет. (Концентрация раствора ≈0,005 *М*.)

После растворения навески мышьяковистого ангидрида в 15 *мл* 2 *N* раствора едкого натра добавляют 20 *мл* концентрированной соляной кислоты. Раствор разбавляют водой до 100 *мл*, прибавляют 5 *мл* монохлорида иода, одну-две капли ферро-*о*-фенантролина и титруют раствором сульфата четырехвалентного церия, пока красно-оранжевая окраска не начнет ослабевать, но будет возникать через некоторое время после добавления окислителя. Затем раствор нагревают до 50° С и и продолжают медленно титровать до полного исчезновения окраски, не возникающей в течение 1 мин.

Оттитрованный раствор имеет бледную, голубую или синюю окраску.

Нормальность и титр раствора вычисляют, как указано на стр. 12 и 124.

Индикатор. Ферро-*о*-фенантролин [ферроин-три-*о*-фенантролин железо (II) сульфат] $(C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O)_3 \cdot FeSO_4$. При всех цериметрических титрованиях прибавляют одну-две капли индикатора на 100 *мл* титруемого раствора. (О приготовлении см. на стр. 150.)

б) Стандартизация по оксалату натрия $Na_2C_2O_4$

0,2 *г* оксалата натрия х. ч. помещают в широкогорлую колбу для титрования и растворяют в 40—50 *мл* воды. Добавляют 10—20 *мл* концентрированной соляной кислоты и 5 *мл* раствора монохлорида иода. Раствор разбавляют до 100 *мл* водой, добавляют одну-две капли ферро-*о*-фенантролина, нагревают до 50° С и титруют раствором соли церия, следя, чтобы температура раствора не снижалась ниже 45° С. Раствор рекомендуется осторожно перемешивать термометром, чтобы можно было контролировать температуру. Если температура снизилась до 45° С, то раствор подогревают снова до 50° С, но не выше, так как индикатор при более высокой температуре разрушается. Раствор, окрашенный в красноватый цвет, титруют до получения бледно-голубого окрашивания, которое должно сохраняться не менее 1 мин.

Раствор сульфата четырехвалентного церия стандартизируют также по щавелевой кислоте. Можно стандартизировать раствор сульфата церия по соли Мора, аналогично описанному на стр. 176. Титрование соли Мора проводят как раствором бихромата, так

Таблица 20

Величины грамм-эквивалентов (*Э*) элементов и веществ, определяемых цериметрически

Определяемое вещество	*Э*	lg *Э*	Определяемое вещество	*Э*	lg *Э*
As	37,46	57357	Hg	200,59	30231
As_2O_3	49,46	69425	HgO	216,59	33564
Ba	68,67	83677	$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$	92,12	96435
BaO	76,67	88463	$KHC_2O_4 \cdot H_2O$	73,07	86376
$Ba(OH_2)$	85,68	93288	$KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	63,55	80312
$(COOH)_2$	45,02	65340	$K_4[Fe(CN)_6]$	368,36	56627
$(COOH)_2 \cdot H_2O$	63,03	79955	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$	422,41	62573
$C_4H_6O_6$ (винная кислота)	15,01	17634	NO_2	46,01	66283
Ca (как оксалат)	20,04	30190	$Na_2C_2O_4$	67,00	82608
$CaCO_3$	50,05	69937	Sb	60,87	78440
CaO	28,04	44778	Sb_2O_3	72,87	86255
Fe	55,85	74702	Sn	59,34	77335
$Fe(CN)_6$	211,96	32626	Sr	43,81	64162
FeO	71,85	85643	$SrCO_3$	73,81	86812
Fe_2O_3	79,85	90227	Tl	102,18	00937
$FeSO_4$	151,92	18162	U	119,01	07559
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278,02	44407	V	50,94	70706
$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$	392,14	59344			

и раствором $Ce(SO_4)_2$ в присутствии фенилантраниловой кислоты в качестве индикатора в кислой среде.

Величины грамм-эквивалентов элементов и веществ, определяемых цериметрическим методом, приведены в табл. 20.

ТИТАНОМЕТРИЯ

В титанометрии рабочим раствором служит титрованный раствор треххлористого титана $TiCl_3$ или сульфат титана (III) $Ti_2(SO_4)_3$.

Раствор треххлористого титана быстро окисляется на воздухе и изменяет свой титр, поэтому титрование возможно только в атмосфере CO_2 или другого инертного газа.

Раствор сульфата титана (III) в 4 *N* серной кислоте более устойчив на воздухе. В течение 20 час. титр раствора изменяется незначительно.

Приготовление и хранение 0,1 *N* растворов

а) Приготовление 0,1 *N* раствора из имеющегося в продаже раствора сульфата титана (III).

Имеющийся в продаже раствор сульфата титана (III) содержит 15% $Ti_2(SO_4)_3$, пл. 1,4, что соответствует примерно 1 *N* $Ti_2(SO_4)_3$. (Мол. вес 383,98; *Э* = 191,99.) 100 *мл* такого раствора разбавляют до 1 *л* 4 *N* серной кислотой (112 *мл* концентрированной серной кислоты смешивают с водой и разбавляют до 1 *л*). Приготовленный раствор содержит много четырехвалентного титана.

б) Приготовление 0,1 *N* раствора из имеющегося в продаже раствора хлорида титана (III).

Имеющийся в продаже препарат содержит 15—20% $TiCl_3$, мол. вес. 154,26 (пл. 1,2). 25 *мл* такого раствора кипятят 1 мин. с 50 *мл* 25%-ной соляной кислоты и после охлаждения разбавляют водой до 1 *л*.

Растворы сульфата и хлорида трехвалентного титана имеют фиолетовый цвет.

Сохраняют растворы трехвалентного титана в склянках темного стекла, хорошо защищенных от прямого света.

Для восстановления четырехвалентного титана 100 или 200 *мл* приготовленного раствора встряхивают с 200—300 *мл* жидкой амальгамы цинка (о приготовлении см. на стр. 307) в течение 1 мин. и переливают в бутыль для хранения раствора. Так обрабатывают весь раствор.

Титрованные растворы солей трехвалентного титана обычно хранят в специальной установке; бюретка соединена с бутылью сифоном и раствор находится в атмосфере химически инертного газа (рис. 9). Бюретку наполняют раствором через кран *2*. Пространство над раствором в склянке и бюретке заполнено CO_2 или H_2,

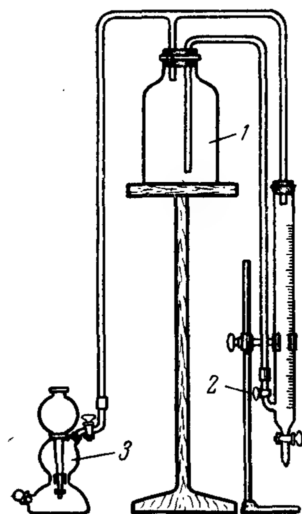


Рис. 9. Приспособление для хранения растворов трехвалентного титана

1 — склянка для запасного раствора, *2* — кран на сифоне, соединяющем бюретку со склянкой; *3* — аппарат Киппа

поступающим из аппарата Киппа. Кран аппарата Киппа всегда открыт.

Установка должна быть собрана герметично и без применения каучука.

После наполнения бутыли (*1*) раствором соли Ti(III) открывают кран бюретки и пропускают медленный ток CO_2 из аппарата Киппа в течение 1 часа, для вытеснения воздуха из всей установки. Кран бюретки закрывают и дают раствору стоять два-три дня. Перед титрованием снова пропускают CO_2 через бюретку 15 мин.

Иногда пользуются для титрования раствором соли четырехвалентного титана, восстанавливая его до трехвалентного непосредственно в бюретке в момент титрования. Для этого в бюретку помещают кусочек ваты, а поверх него — слой электролитического кадмия высотой ~10 *см*. Налитый в бюретку титрованный раствор соли четырехвалентного титана, проходя через колонку с кадмием, полностью восстанавливается до трехвалентного. Нормальность равна нормальности исходного раствора соли четырехвалентного титана.

Стандартизация растворов

а) Стандартизация по раствору бихромата калия $K_2Cr_2O_7$.

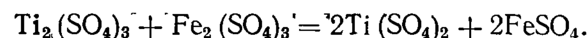
Отбирают пипеткой (или при помощи бюретки) 25,0 *мл* 0,1 *N* раствора бихромата калия в колбу для титрования, добавляют воду до 50 *мл*, затем 10 *мл* серной кислоты (1 : 1), прибавляют пять капель раствора дифениламина и титруют раствором соли трехвалентного титана до перехода фиолетового окрашивания в слабозеленое (Cr^{3+}).

Можно титровать бихроматом калия стандартизируемый раствор соли титана при таких же условиях. При этом фиолетовый цвет раствора титана будет переходить в зеленоватый, а в конечной точке появится фиолетовое окрашивание от дифениламина. Нормальность и титр раствора вычисляют, как обычно (см. стр. 12 и 124).

б) Стандартизация по раствору железо-аммонийных квасцов [сульфат железа (III) и аммония].

Железо-аммонийные квасцы [$Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$, мол. вес 964,38] перед употреблением перекристаллизовывают, так как при хранении происходит выветривание.

Грамм-эквивалент железо-аммонийных квасцов



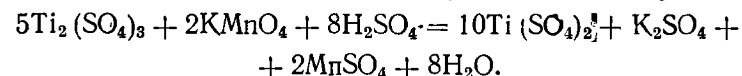
$$Э_{Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O} = \frac{M}{2} = \frac{964,38}{2} = 482,19,$$

так как реакция протекает по уравнению

$$Ti_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 = 2Ti(SO_4)_2 + 2FeSO_4.$$

Отбирают пипеткой 25,0 *мл* 0,1 *N* раствора железо-аммонийных квасцов (о приготовлении см. на стр. 213) в колбу для титрования. Добавляют 10 *мл* 2 *N* (или 5%-ной по объему) серной кислоты и нагревают до 50—60° С. Затем добавляют 1 *мл* 10%-ного раствора роданида калия и небольшое количество (~0,3 *г*) бикарбоната натрия для удаления воздуха из колбы. После этого красно-коричневый раствор немедленно титруют раствором соли трехвалентного титана. Вблизи конечной точки, когда окраска начнет бледнеть, раствор титруют по каплям при непрерывном помешивании до обесцвечивания. Нормальность раствора и титр вычисляют как обычно (см. стр. 12 и 124).

в) Стандартизация по титрованному 0,1 *N* раствору $KMnO_4$



$$5Ti_2(SO_4)_3 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 10Ti(SO_4)_2 + K_2SO_4 + $$
$$+ 2MnSO_4 + 8H_2O.$$

Отбирают 25,0 *мл* раствора соли трехвалентного титана в колбу для титрования, заполненную CO_2, нагревают до 50° С и титруют раствором перманганата калия, при этом фиолетовая окраска раствора титана постепенно бледнеет и вблизи конечной точки раствор становится бесцветным. Титрование заканчивают при появлении слабо-розовой окраски от одной избыточной капли перманганата. Во время титрования раствор непрерывно перемешивают.

Нормальность и титр вычисляют, как обычно (см. стр. 12 и 124).

д) Стандартизация по окисленной железной руде.

Три-четыре навески стандартного образца окисленной железной руды по 0,15—0,20 *г* помещают в конические колбы емк. 200—250 *мл* и растворяют при нагревании на плитке в 10 *мл* концентрированной соляной кислоты. После разложения навески руды на дне колбы должен оставаться только легкий белый осадок кремневой кислоты, не содержащий крупинок неразложившейся руды. Колбу снимают с плитки и содержимое разбавляют холодной водой до 100 *мл*, смывая ею стенки колбы.

К полученному раствору прибавляют 2 *мл* 10%-ного раствора роданида аммония и 3 раза по 0,3 *г* бикарбоната натрия для вытеснения из колбы воздуха и заполнения ее CO_2. Затем сейчас же титруют ярко-красный раствор роданида железа раствором соли

трехвалентного титана при непрерывном перемешивании. Когда окраска раствора начнет бледнеть, продолжают титровать по каплям до полного обесцвечивания раствора.

Титр раствора титана по железу:

$$T_{Ti} = \frac{n \cdot a}{100 \cdot v},$$

где n — навеска стандартного образца железной руды, *г*;
a — процентное содержание железа в стандартном образце;
v — объем раствора соли титана, затраченного на титрование навески (среднее для трех одинаковых навесок), *мл*.

Раствор соли титана стандартизируют в день его применения.

Величины грамм-эквивалентов различных веществ при титанометрических определениях приведены в табл. 21.

Таблица 21

Грамм-эквиваленты (Э) элементов и веществ при титанометрических определениях

Определяемое вещество	Э	lg Э	Определяемое вещество	Э	lg Э
Au	65,66	81730	$K_3[Fe(CN)_6]$	329,26	51754
$AuCl_3$	101,11	00479	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$	482,19	68322
Cu	63,54	80305	Hg	100,29	00126
CuO	79,54	90059	$HgCl_2$	135,75	13274
$CuSO_4$	159,60	20303	HgO	108,29	03459
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	249,68	39738	$HgSO_4$	148,32	17120
Fe	55,85	74702	Sb	60,87	78440
$FeCl_3$	162,21	21008	$SbCl_5$	149,51	17467
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	270,30	43185	Sb_2O_5	808,75	90781
Fe_2O_3	79,85	90227	U	119,01	07559
$Fe_2(SO_4)_3$	199,93	30088	$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	212,07	32648

ХРОМОМЕТРИЯ

В хромометрии рабочим раствором служат раствор хлорида двухвалентного хрома $CrCl_2$ или сульфата двухвалентного хрома $CrSO_4$.

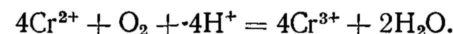
Окислительно-восстановительный потенциал Cr(III)/Cr(II) зависит от кислотности среды и составляет около

$$E_{Cr(III)/Cr(II)} = -0{,}40\ в.$$

Раствор солей двухвалентного хрома применяют для потенциометрического, амперометрического и обычного индикаторного титрования.

Приготовление и хранение 0,1 *N* раствора солей двухвалентного хрома

Растворы солей двухвалентного хрома очень неустойчивы на воздухе, ионы двухвалентного хрома очень легко окисляются кислородом воздуха:



$$4Cr^{2+} + O_2 + 4H^+ = 4Cr^{3+} + 2H_2O.$$

Растворы солей двухвалентного хрома готовят восстановлением растворов солей трехвалентного хрома амальгамированным цинком в той бутыли, в которой он будет храниться. Раствор должен сохраняться и поступать в бюретку в атмосфере CO_2, N_2 или H_2. Для этого пользуются специальной установкой (см. рис. 9).

Для приготовления 0,1 *N* раствора $CrSO_4$ навеску 14,7095 *г* х. ч. (или перекристаллизованного и высушенного) бихромата калия $K_2Cr_2O_7$ растворяют в 250 *мл* воды в конической колбе и приливают 14 *мл* концентрированной серной кислоты. В горло колбы вставляют воронку с удлиненной трубкой, доходящей до дна колбы и приливают небольшими порциями ~37,5 *мл* концентрированной перекиси водорода для восстановления бихромата до трехвалентного хрома. Раствор нагревают почти до кипения до тех пор, пока не прекратится выделение пузырьков O_2 (~20 мин.). Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу емк. 1 *л* и разбавляют водой до метки.

Если готовят раствор $CrSO_4$ в 1 *N* H_2SO_4, то перед разбавлением до метки добавляют еще 25 *мл* концентрированной серной кислоты.

Раствор трехвалентного хрома переливают в бутыль, в которой находится очень чистый гранулированный амальгамированный цинк. Перед этим бутыль с амальгамированным цинком промывают 2 раза раствором соли трехвалентного хрома, порциями по 100 *мл*, которые выбрасывают. Цинк амальгамируют встряхиванием в течение нескольких минут с 1%-ным раствором $HgCl_2$ в разбавленной соляной кислоте (или 2%-ным раствором $Hg_2(NO_3)_2$ в 0,2 *N* HNO_3). Раствор $HgCl_2$ сливают и амальгамированные гранулы промывают дистиллированной водой несколько раз. При емкости бутыли 1 *л* требуется ~1 *кг* гранулированного цинка. Переливают весь раствор в бутыль с амальгамированным цинком, заполняя ее почти полностью, закрывают пробкой с Т-образной газоотводной трубкой, соединенной с аппаратом Киппа, пускают ток CO_2 и хорошо взбалтывают смесь в бутыли. Пропускать ток CO_2 через раствор нет необходимости. Если раствор только покрывает цинк, то восстановление Cr(III) до Cr(II) полностью заканчивается за 30 мин. и нормальность раствора будет составлять точно 0,1 *N*.

Раствор соли хрома (II) имеет характерную светло-голубую окраску без зеленоватого оттенка.

Раствор не нуждается в установке титра. Под защитой CO_2 нормальность его не изменяется в течение недели. Растворы в 1 N H_2SO_4 или HCl сохраняются без изменения до трех недель.

Титр раствора может измениться вследствие понижения кислотности (из-за растворения цинка) и выпадения осадка $Cr(OH)_2$.

Титр раствора можно контролировать по определяемому веществу (стандартному образцу).

Величины грамм-эквивалентов различных элементов и соединений при хромометрических титрованиях приведены в табл. 22.

Таблица 22

Грамм-эквиваленты (Э) различных веществ при хромометрических титрованиях

Определяемое вещество	Среда	Э	lg Э
Ag ($Ag^+ \to Ag$)	H_2SO_4; HCl + NH_4Cl	107,87	03290
Bi ($Bi^{3+} \to Bi$)	H_2SO_4+KCl	69,66	84298
Cr_2O_7 ($Cr_2O_7^{2-} \to Cr^{3+}$)	H_2SO_4	432,04	63552
Cu ($Cu^{2+} \to Cu^+$)	HCl	63,54	80305
Cu ($Cu^{2+} \to Cu$)	H_2SO_4	31,77	50202
Hg ($Hg^{2+} \to Hg$)	H_2SO_4; HCl	100,30	00132

АРСЕНОМЕТРИЯ

В арсенометрии рабочим раствором служит титрованный раствор арсенита натрия $NaAsO_2$ или арсенит-нитрита натрия $NaAsO_2 +$ $+ NaNO_2$.

Растворы арсенита и арсенит-нитрита натрия готовят из мышьяковистого ангидрида и применяют для определения марганца. Титрование арсенит-нитритом проходит лучше, чем арсенитом.

Мышьяковый ангидрид

As_2O_3 Мол. вес 197,841

О свойствах As_2O_3 см. на стр. 139; об очистке — на стр. 155).

Приготовление растворов

Арсенит натрия. 0,05 N раствор. 5 *г* безводного карбоната натрия помещают в стакане емк. 500 *мл*, добавляют 100 *мл* воды, нагревают до кипения и растворяют в нем ~2,5 *г* мышьяковистого ангидрида, непрерывно перемешивая раствор. После охлаждения раствор разбавляют водой до 300 *мл*, фильтруют и разбавляют водой до 1 *л*.

Арсенит-нитрит натрия. 0,05 N раствор. 1,3 *г* мышьяковистого ангидрида растворяют в 25 *мл* 4 N раствора NaOH при слабом нагревании и непрерывном размешивании стеклянной палочкой. Затем раствор разбавляют холодной водой до 200 *мл*, приливают 40%-ный раствор H_2SO_4 до покраснения синей лакмусовой бумажки и сверх того приливают еще 0,5—1,0 *мл*. Избыток H_2SO_4 нейтрализуют бикарбонатом натрия $NaHCO_3$ до нейтральной или слабощелочной реакции по лакмусу. К полученному раствору добавляют 0,85 *г* нитрита натрия $NaNO_2$, растворенного в 5 *мл* воды, перемешивают и разбавляют водой до 1 *л*.

Растворы арсенит-нитрита натрия хранят в бутылях, закрываемых резиновой пробкой с хлоркальциевой трубкой.

Стандартизация растворов

а) Стандартизация арсенита натрия по раствору перманганата калия.

В коническую колбу для титрования наливают 5—10 *мл* концентрированной азотной кислоты и кипятят 2—3 мин. для удаления окислов азота. Добавляют воду до 75—100 *мл*, 5 *мл* концентрированной фосфорной кислоты, 5 *мл* 1%-ного раствора нитрата серебра, 10 *мл* N 10%-ного раствора персульфата аммония и кипятят 1—2 мин. Охлаждают до комнатной температуры, приливают еще 50 *мл* воды, а затем — точно отмеренные 20,0 или 25,0 *мл* титрованного 0,05 N раствора перманганата калия. Перманганат калия оттитровывают раствором арсенита натрия до появления желтовато-зеленой окраски, не изменяющейся при дальнейшем прибавлении арсенита. Вблизи конечной точки арсенит добавляют по каплям с интервалом 8—10 сек. Конечная окраска не такая светло-желтая, как при титровании анализируемой пробы, содержащей железо.

Нормальность и титр раствора вычисляют, как обычно (см. стр. 12 и 124).

б) Стандартизация арсенит-нитрита натрия по раствору перманганата.

В колбу емк. 250 *мл* наливают 30 *мл* кислотной смеси, применяемой для разложения навесок при определении марганца (125 *мл* концентрированной серной кислоты, 100 *мл* концентрированной фосфорной кислоты, 275 *мл* концентрированной азотной кислоты и 575 *мл* воды), и прибавляют 50 *мл* воды, 1 *мл* 2%-ного раствора $AgNO_3$ и 10 *мл* 10%-ного раствора персульфата аммония. Кипятят 1 мин., после охлаждения прибавляют, отмерив точно, 20,0 или 25,0 *мл* титрованного 0,05 N раствора перманганата калия. Прибавляют 5 *мл* 1%-ного раствора NaCl и 10 *мл* 12 N H_2SO_4 (335 *мл* концентрированной серной кислоты, разбавленной до 1 *л* водой). Титруют раствором арсенит-нитрита натрия до появления бледно-розового окрашивания. Раствор арсенит-нитрита натрия прили-

вают с одинаковой скоростью примерно 5—6 *мл* в 1 мин., хорошо перемешивая раствор. Вблизи конечной точки арсенит-нитрит натрия добавляют по каплям, с интервалом между ними 5—10 сек. Конечную точку устанавливают по исчезновению окраски (побелению раствора от суспензированного AgCl). Если титрование выполнено правильно, то от одной капли 0,05 *N* раствора перманганата калия титруемый раствор окрасится в розовый цвет.

Нормальность и титр раствора вычисляют, как обычно (см. стр. 12 и 124).

в) Стандартизация раствора арсенита натрия и арсенит-нитрита натрия по стандартному образцу

Установка титра по А. М. Дымову[1]. Для установки титра берут стандартный образец чугуна или стали с содержанием марганца, близким к содержанию его в анализируемом материале. Навеску 0,5—1,0 *г* чугуна или стали, в зависимости от содержания марганца, растворяют в 30 *мл* смеси кислот (см. выше) в конической колбе емк. 250 *мл* при нагревании на песчаной бане. После растворения содержимое колбы кипятят еще 3—5 мин. для удаления окислов азота. Если на дне колбы остаются неразложившиеся частицы, то их разминают сплюснутой на конце стеклянной палочкой, что ускоряет разложение. Графит и SiO_2 отфильтровывают, прибавив предварительно 25 *мл* воды.

Полученный раствор доводят водой до 50 *мл*, добавляют 5 *мл* 1%-ного раствора $AgNO_3$, 10 *мл* 20%-ного раствора персульфата аммония и нагревают до слабого кипения, кипятят 30—40 сек., но не более 1 мин. Раствор при этом окрашивается в фиолетово-красный цвет. Прекратив нагревание, через 2—3 мин. стояния колбу с раствором охлаждают в струе проточной воды, накрыв горло колбы перевернутым стаканчиком. Добавляют к раствору 10 *мл* H_2SO_4, разбавленной 2 : 3, и 5 *мл* 1%-ного раствора NaCl. Титруют раствором арсенита или арсенит-нитрита натрия сначала быстро до просветления, а затем медленно до полного исчезновения розовой окраски.

Титр раствора на Mn вычисляют по формуле

$$T_{Mn} = \frac{a \cdot n}{100 \cdot v},$$

где a — процентное содержание марганца в стандартном образце;
n — навеска стандартного образца, *г*;
v — объем раствора арсенита или арсенит-нитрита, затраченный на титрование навески, *мл*.

Титруют три-четыре навески и по близко-сходящимся результатам находят среднее.

[1] А. М. Дымов. Технический анализ руд и металлов. М., Металлургиздат, 1949.

Установка титра по Кольтгофу[1]. Отбирают 10,0 *мл* 0,05 *N* титрованного раствора перманганата калия и помещают в колбу емк. 250 *мл*. Добавляют 1,0 *г* электролитического железа и 30 *мл* смеси кислот (серной, фосфорной и азотной; см. выше). Нагревают до полного растворения навески, после чего кипятят еще 2—3 мин. для удаления окислов азота. Затем добавляют 50 *мл* холодной воды, 5 *мл* 0,1 *N* раствора нитрата серебра и 10 *мл* 20%-ного раствора персульфата аммония, нагревают до кипения и кипятят 30—45 сек. Быстро охлаждают колбу холодной водой до 20—25° С, приливают 5 *мл* 0,2 *N* раствора хлорида натрия, 10 *мл* 12 *N* серной кислоты и титруют арсенит-нитритом натрия. Титрование проводят, приливая не более 5—6 *мл* раствора арсенит-нитрита натрия в 1 мин., хорошо перемешивая раствор, пока окраска его не станет бледно-розовой. Далее титруют по каплям, прибавляя следующую каплю примерно через 5 сек. Вблизи конечной точки, когда окраска раствора станет очень слабой, промежуток между прибавлением капель увеличивают до 10 сек. Конечную точку устанавливают по исчезновении бледно-розового окрашивания раствора.

Стандартизацию раствора и анализ необходимо проводить при строго одинаковых условиях. Нормальность раствора вычисляют, как обычно.

Титр раствора арсенит-нитрита натрия рассчитывают на марганец. 1 *мл* 0,05 *N* раствора арсенит-нитрита соответствует 0,0005494 *г* Mn или 0,0007094 *г* MnO.

АСКОРБИНОМЕТРИЯ

В аскорбинометрии рабочим раствором служит титрованный раствор аскорбиновой кислоты, которая окисляется по уравнению



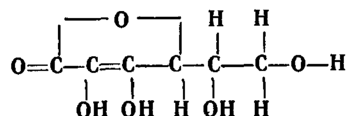
$$3C_6H_8O_6 \rightarrow 3C_6H_6O_6 + 6H^+ + 6e.$$

Аскорбиновую кислоту применяют для определений J_2, JO_3^-, BrO_3^-, VO_3^-, CrO_4^{2-}, NO_3^-, MnO_4^-, AsO_4^{3-}, ClO_3^-, $ClNH_2$ (хлорамина), ClO^-, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ce(IV), Sn(IV), Ag, Hg, H_2O_2, $Fe(CN)_6^{3-}$, PbO_2, MnO_2, $S_2O_3^{2-}$ и ряда органических соединений.

Окислительно-восстановительный потенциал аскорбиновой кислоты при pH 7 составляет +0,19 *в*. Аскорбинометрическое определение железа является одним из лучших методов, так как не мешают нитраты и фосфаты; присутствие фторидов вызывает незначительную ошибку. Недостатком является малая устойчивость титрованного раствора аскорбиновой кислоты при хранении.

[1] И. М. Кольтгоф, Е. Б. Сендэл. Количественный анализ. М.—Л., Госхимиздат, 1948.

Аскорбиновая кислота
(витамин С)



Мол. вес 176,12; Э=88,06

Аскорбиновая кислота — бесцветные пластинчатые кристаллы кислого вкуса. 1 в. ч. растворяется в 5 в. ч. воды и в 40 в. ч. этанола. Т. пл. 192° С. Имеющаяся в продаже аскорбиновая кислота представляет собой синтетический препарат высокой чистоты.

Приготовление растворов аскорбиновой кислоты

Для приготовления 0,1 *N* раствора 8,85 *г* аскорбиновой кислоты растворяют в 1 *л* воды, к которой добавлено 0,1 *г* комплексона III и 4 *мл* муравьиной кислоты. Раствор хранят в темной бутыли, защищая от действия тепла. Титр его изменяется не более, чем на 0,1% за сутки.

Следы металлов ускоряют разложение аскорбиновой кислоты. Поэтому раствор готовят из воды, перегнанной в стеклянном аппарате; комплексон добавляют для связывания следов металлов. Бактериальное разложение аскорбиновой кислоты устраняют добавкой муравьиной кислоты. При хранении раствора при 0° С (в холодильнике) титр его изменяется мало.

0,1 *N* раствор аскорбиновой кислоты для определения железа готовят растворением 8,85 *г* препарата в 0,1 *N* растворе соляной кислоты, добавляют 100 *г* роданида аммония и доводят 0,1 *N* раствором HCl до 1 *л*. Такой раствор также довольно устойчив; им можно титровать Fe^{3+} без добавок индикатора, так как NH_4SCN имеется в растворе аскорбиновой кислоты.

0,01 *N* растворы готовят так же, как 0,1 *N*, при этом берут соответственно меньшую навеску аскорбиновой кислоты.

При сохранении раствора в атмосфере CO_2 в первые три дня титр понижается ежедневно на 3%; в последующие 10 дней титр изменяется незначительно, через два месяца изменение в титре достигает 5,6%.

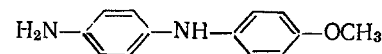
Стандартизация 0,1 *N* раствора

Около 1 *г* (0,9804 *г*) соли Мора растворяют в 10 *мл* серной кислоты (1 : 1), нагревают раствор и окисляют Fe^{2+} добавлением по каплям H_2O_2, кипятят для удаления избытка H_2O_2 и после охлаждения разбавляют водой до 100 *мл*. Нейтрализуют раствор NH_4OH (1 : 1) по каплям до появления мути $Fe(OH)_3$, которую растворяют добавлением нескольких капель разбавленной 1 : 1 HCl. Раствор нагревают до 40—50° С и титруют раствором аскорбиновой кислоты до исчезновения красного окрашивания. Если раствор аскорбиновой кислоты приготовлен без добавки NH_4SCN, то к титруемому раствору необходимо добавить перед титрованием 10 *мл* 10%-ного раствора NH_4SCN.

Титр аскорбиновой кислоты можно также устанавливать по 0,1 *N* раствору железо-аммонийных квасцов. Для этого отбирают в колбу 25,0 *мл* титрованного раствора железо-аммонийных квасцов, разбавляют вдвое водой, нейтрализуют NH_4OH (1 : 1) по каплям до появления мути, которую растворяют добавлением по каплям HCl (1 : 1), добавляют индикатор (если требуется), нагревают и титруют, как навеску соли Мора.

Кислотность титруемого раствора должна быть ~ 0,015—0,030 *N*.

Индикатор. *Вариаминблау* (*4-амино-4'-метоксидифениламин, вариаминблау В-основание*).



Имеющиеся в продаже препараты сине-зеленого, а иногда фиолетового цвета, растворимы в воде.

Для приготовления раствора растирают в фарфоровой ступке 1 *г* индикатора с небольшим количеством воды. Затем разбавляют водой или 0,1 *N* соляной кислотой до 100 *мл* и раствор фильтруют через складчатый фильтр. На каждые 100 *мл* титруемого раствора прибавляют 0,1—0,2 *мл* 1%-ного раствора индикатора.

Вариаминблау применяют как окислительно-восстановительный индикатор в кислых растворах. При pH 6—7 переход окраски нехарактерен. Окисленная форма имеет синюю или красную окраску; восстановленная форма бесцветная. Переход индикатора обратим. Сильные окислители постепенно разрушают индикатор. Потенциал перехода зависит от pH раствора. При pH 0 он равен 690 *мв*, при pH 2 равен 600 *мв*, при pH 6 равен 375 *мв*.

При определении Fe^{3+} титрованием аскорбиновой кислотой индикатор добавляют незадолго до наступления точки эквивалентности, так как сильно окисляющий раствор частично разрушает индикатор. Для ускорения реакции титруемый раствор нагревают до 40—50° С. Вариаминблау дает более точные результаты титрования, чем роданид аммония.

АРГЕНТОМЕТРИЯ

В аргентометрии рабочим раствором служит титрованный раствор нитрата серебра $AgNO_3$.

$$Э_{AgNO_3} = M_{AgNO_3} = 169{,}874.$$

Серебро азотнокислое

(нитрат серебра, ляпис)

$AgNO_3$ Мол. вес 169,874

Нитрат серебра — белое кристаллическое вещество. Пл. 4,35; т. пл. 212° С. В чистом виде нитрат серебра довольно устойчив, но примеси органических веществ вызывают разложение его с образованием дисперсного черного серебра. Свет сильно ускоряет это разложение. На коже рук, бумаге и тканях оставляет черные пятна. Влажный препарат, а также его растворы разлагаются на свету, поэтому реактив и его растворы хранят в темных склянках с притертыми пробками для предохранения от действия света и попадания пыли.

Нитрат серебра хорошо растворим в воде и органических растворах. Почти нерастворим в концентрированной азотной кислоте.

Приготовление растворов

Обычно готовят растворы приблизительно требуемой нормальности, а затем устанавливают их титр по хлориду натрия (х. ч.).

Для приготовления 0,1 *N* раствора 17 *г* $AgNO_3$ растворяют в воде и разбавляют водой до 1 *л*.

Химически чистый препарат $AgNO_3$ получают перекристаллизацией его из слабоазотнокислого раствора и последующего высушивания соли при 150° С в сушильном шкафу до постоянного веса. 16,9874 *г* перекристаллизованного $AgNO_3$ растворяют в воде, переводят в мерную колбу емк. 1 *л* и разбавляют водой до метки. Нормальность полученного раствора — точно 0,1 *N* и не нуждается в контроле.

Растворы нитрата серебра можно готовить также из чистого металлического серебра. Для этого 10,787 *г* серебра растворяют в 100 *мл* разбавленной 1 : 1 азотной кислоты, не содержащей соляной кислоты. После растворения серебра раствор кипятят до удаления окислов азота, охлаждают, переводят в мерную колбу емк. 1 *л* и разбавляют водой до метки. Раствор по концентрации — точно 0,1 *N* и не нуждается в установке титра. Для определения хлоридов по Мору он не годится, так как его кислотность по азотной кислоте — около 0,5 *N*.

Стандартизация раствора

Раствор нитрата серебра стандартизируют по раствору хлорида натрия (х. ч.) или весовым методом.

В случае отсутствия хлорида натрия (х. ч.) его получают из обычного реактивного препарата.

Очистка хлорида натрия NaCl (мол. вес 58,443). Хлорид натрия — белое кристаллическое вещество или мелкий кристаллический порошок. Пл. 2,17. Плохо растворим в концентрированной соляной кислоте. Растворимость NaCl в воде мало возрастает с повышением температуры; при 25° С она составляет 36,1 *г*, а при 100° С — 39,6 *г*.

Насыщенный горячий раствор соли фильтруют, охлаждают льдом и насыщают раствор хлористым водородом. При этом выпадают кристаллы NaCl. На конец газоподводящей трубки рекомендуется укрепить воронку для того, чтобы кристаллизующаяся масса не закупорила выходного отверстия трубки. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают несколько раз концентрированной соляной кислотой, отжимают между листами фильтровальной бумаги, сушат при 110—115° С, растирают в ступке в порошок и прокаливают в муфельной печи при 500—600° С до постоянного веса. Прокаливание можно вести и на газовой горелке, поместив тигель в отверстие асбестовой пластинки, закрепленной в наклонном положении для того, чтобы предупредить попадание продуктов горения газов, содержащих серу, внутрь тигля.

Перекристаллизованный NaCl из воронки Бюхнера можно поместить в выпарительную чашку, подсушить, а затем нагреть до плавления (т. пл. 801° С) и вылить расплавленную массу на совершенно чистую и сухую фарфоровую или керамическую плиту, затем разлить еще теплую застывшую массу на куски и растолочь в фарфоровой ступке.

Очищенный препарат хранят в склянке с притертой пробкой неопределенно долгое время, так как он негигроскопичен. (Обычная поваренная соль гигроскопична вследствие того, что она содержит примесь хлорида магния.)

Если имеется химически чистый реактив, то его перед взятием навески следует прокалить при 500° С до постоянного веса.

Приготовление 0,1 *N* раствора хлорида натрия. 5,8443 *г* хлорида натрия (х. ч.) переводят в мерную колбу, растворяют в воде и разбавляют до 1 *л*.

Величину нормальности и титр раствора вычисляют, как обычно.

а) Стандартизация по методу Мора.

Отбирают 25,0 мл 0,1 *N* раствора хлорида натрия в колбу для титрования, доливают 25 *мл* воды и 0,5 *мл* 10%-ного водного раствора K_2CrO_4. Титрование ведут в присутствии «свидетеля». Для приготовления «свидетеля» в другую такую же колбу помещают также 25,0 *мл* раствора хлорида натрия, 25 *мл* воды, 0,5 *мл* — 10%-ного раствора K_2CrO_4 и добавляют 2—3 *мл* раствора нитрата серебра.

Раствор хлорида натрия титруют раствором нитрата серебра до появления слабой, но вполне ощутимой красно-коричневой окраски, которая сохраняется после сильного взбалтывания и отличается от цвета «свидетеля».

Титрование нельзя вести на прямом солнечном свету, так как осадок AgCl разлагается, становясь сиреневым. Титрование при электрическом освещении, когда желтый цвет плохо заметен, не дает хороших результатов.

Вблизи конечной точки коллоидный осадок AgCl коагулирует, образуя крупные хлопья, оседающие на дно. Последние капли $AgNO_3$ добавляют медленно, сильно перемешивая раствор для того, чтобы оттитровать адсорбированные ионы Cl^-.

б) Стандартизация по методу Фаянса.

Отбирают 25,0 *мл* 0,1 *N* раствора хлорида натрия (х. ч.) в колбу для титрования, добавляют 25 *мл* воды, прибавляют три—пять капель 0,2%-ного раствора флуоресцеина или дихлорфлуоресцеина

и титруют раствором нитрата серебра до резкого перехода желто-зеленой окраски жидкости в розовую.

Нормальность и титр вычисляют, как обычно (см. стр. 12 и 124).

А д с о р б ц и о н н ы е   и н д и к а т о р ы. *Флуоресцеин* $C_{20}H_{12}O_6$ (мол. вес 348,316) — желтовато-красный или красный кристаллический порошок. Нерастворим в воде, эфире, хлороформе, бензоле; растворим при нагревании в этаноле, ацетоне и уксусной кислоте.

Растворяют 0,2 *г* препарата в 100 *мл* этанола.

2,7-Дихлорфлуоресцеин $C_{20}H_8O_5Cl_2Na_2$ (динатриевая соль, мол. вес 445,18) — оранжевый порошок. Образует оранжевые растворы. В щелочном растворе обладает ярко-зеленой флуоресценцией, исчезающей при подкислении.

2 *г* препарата растворяют в воде и разбавляют до 1 *л*.

Сведения об адсорбционных индикаторах приведены в табл. 23.

в) Стандартизация весовым методом.

Отбирают 20,0 или 25,0 *мл* раствора нитрата серебра в стакан емк. 250—300 *мл* и добавляют 100 *мл* воды, 1 *мл* азотной кислоты, разбавленной 1 : 1, и перемешивают. Осаждают ионы серебра из раствора на холоду, приливая медленно при помешивании 30 или 40 *мл* 0,1 *N* раствора HCl. Осаждение AgCl и все последующие операции проводят при затемнении.

Т а б л и ц а 23

Адсорбционные индикаторы в аргентометрии

Индикатор	Определяемые ионы	Окраска при избытке	
		галоген-ионов	ионов Ag^+
Бромфеноловый синий	Cl^-, Br^-, SCN^- J^-	Желтая Желто-зеленая	Голубая Сине-зеленая
3,6-Дихлорфлуоресцеин	Cl^-, Br^- SCN^- J^-	Красно-фиолетовая Розовая Желто-зеленая	Сине-фиолетовая Красно-фиолетовая Оранжевая
Эозин	J^-, Br^- в присутствии Cl^-)	Желто-красная	Красно-фиолетовая
Флуоресцеин	Cl^-, Br^-, SCN^- J^-	Желто-зеленая »	Розовая Оранжевая
Фуксин	Cl^-	Красно-фиолетовая	Розовая
Розанилин	Br^-, J^- SCN^-	Оранжевая Синеватая	» »
Феносафранин	Cl^- Br^-	Фиолетовая Красно-фиолетовая	» Голубая
Родамин 6Ж	Cl^-, Br^-	»	Оранжевая
Розовая бенгальская	J^-	Розовая	Фиолетовая
Тетрацин	Cl^-, Br^-, J^-, SCN^-	Желто-зеленая	Желто-коричневая

Полученную суспензию нагревают почти до кипения и перемешивают 1—2 мин. для лучшей коагуляции осадка. Дают осадку отстояться и испытывают раствор на полноту осаждения, приливая к прозрачной жидкости над осадком несколько капель 0,1 *N* раствора HCl. Стакан с содержимым оставляют стоять в темном месте на 1—2 часа.

Затем осадок AgCl отфильтровывают, перенося его во взвешенный стеклянный фильтрующий тигель № 3, высушенный при 100—200° С. Тигель укрепляют в пробке колбы для отсасывания и, соединив ее с водоструйным насосом, сливают осторожно жидкость с осадка по палочке в тигель при слабом отсасывании. Осадок в стакане промывают декантацией 2—3 раза 0,01 *N* раствором HCl. Осадок затем переносят в тигель. Последние частицы осадка AgCl снимают со стенок стакана палочкой с резиновым наконечником. Осадок в тигле промывают небольшими порциями 0,01 *N* раствора HCl. Струю промывной жидкости из промывалки направляют на стенку тигля так, чтобы осадок не взмучивался. Отсасывание не должно быть слишком сильным, чтобы промывная жидкость стекала по каплям. Для удаления большей части HCl из осадка его промывают 1—2 раза небольшими порциями воды.

Затем тигель с осадком высушивают при 100—200° С в сушильном шкафу до постоянного веса. Первый раз высушивают 1—1½ часа, повторно — полчаса.

Нормальность раствора вычисляют по формуле

$$N = \frac{a \cdot 1{,}1852}{v \cdot 0{,}016987},$$

где a — полученный вес AgCl, *г*;

1,1852 — фактор пересчета веса AgCl на $AgNO_3$;

v — объем раствора, взятый для осаждения AgCl, *мл*;

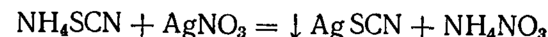
0,016987 — теоретический титр 0,1 *N* раствора $AgNO_3$.

Величины грамм-эквивалентов различных веществ в аргентометрии указаны в табл. 24.

РОДАНОМЕТРИЯ

В роданометрическом методе в качестве рабочего раствора применяют титрованный раствор роданистого аммония NH_4SCN или роданистого калия KSCN.

При взаимодействии роданистого аммония и нитрата серебра



$$NH_4SCN + AgNO_3 = \downarrow AgSCN + NH_4NO_3$$

образуется малорастворимый в воде и кислотах осадок роданида серебра AgSCN. Метод применяется для определения галоидов и серебра.

Поскольку осадок AgSCN нерастворим в кислотах, то это дает возможность определять серебро в сплавах после их растворения

Таблица 24

Грамм-эквиваленты (Э) различных веществ в аргентометрии

Определяемое вещество	Э	lg Э	Определяемое вещество	Э	lg Э
$BaCl_2$	104,13	01760	KCN (по Либиху)	130,24	11474
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	122,14	08686	KCl	74,56	87249
Br^-	79,91	90260	KJ	166,01	22014
BrO_3^-	21,31	32858	KSCN	97,184	98760
HBr	80,92	90808	LiCl	42,39	62726
$CaCl_2$	55,49	74425	$MgCl_2$	47,61	67775
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	109,54	03959	NH_4Br	97,95	99100
CN^- (по Мору)	26,02	41529	NH_4Cl	53,49	72827
CN^- (по Либиху)	52,04	71632	NH_4J	144,94	16119
HCN (по Мору)	27,03	43180	NH_4SCN	76,12	84153
HCN (по Либиху)	54,05	73283	NaBr	102,90	01242
Cl^-	35,45	54962	NaCN (по Мору)	49,01	69028
HCl	36,46	56188	NaCN (по Либиху)	98,02	99131
J^-	126,90	10346	NaCl	58,44	76671
HJ	127,91	10690	NaJ	149,89	17577
KBr	119,01	07559	NaSCN	81,07	90886
KCN (по Мору)	65,12	81370	SCN^-	58,08	76407

в кислотах. Преимуществом метода является также возможность титровать галогениды в кислой среде, что невозможно по методам Мора или Фаянса.

Аммоний роданистый

(роданид аммония)

NH_4SCN Мол. вес 76,121

Роданид аммония — белое кристаллическое вещество. Пл. 1,31. Расплывается во влажном воздухе.

Хорошо растворим в воде и этаноле. Т. пл. 149,7° С. При нагреванием до 70° С частично переходит в тиомочевину. При 172° С разлагается. Имеющиеся в продаже препараты содержат 98% NH_4SCN.

Несмотря на то, что роданид аммония бывает достаточно чистым, из-за его гигроскопичности нельзя приготовить титрованный раствор по точной навеске. Поэтому готовят растворы приблизительной концентрации, а затем устанавливают их титр.

Растворы роданида аммония вполне устойчивы, их титр при длительном хранении не изменяется.

Приготовление 0,1 *N* раствора. 7,6—8,0 *г* роданида аммония (х. ч. или ч. д. а.) растворяют в воде и разбавляют до 1 *л*.

Калий роданистый

(роданид калия)

KSCN Мол. вес 97,184

Роданид калия — белое кристаллическое вещество. Пл. 1,89. Расплывается на влажном воздухе.

Хорошо растворим в воде (с сильным охлаждением) и этаноле. При кристаллизации из растворов при низкой температуре получается кристаллогидрат $KSCN \cdot 0,5H_2O$, устойчивый при температуре между —29,5 и +6,8° С. Т. пл. KSCN 176,8° С. При 430° С он становится синим, при охлаждении снова обесцвечивается. Эта соль может быть получена химически чистой путем двукратной перекристаллизации из водного раствора. Кристаллы сначала высушивают в эксикаторе при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу при 120—150° С. Для удаления последних следов воды соль плавят 2—3 мин. при 190—200° С. Полученный препарат хранят в банке с притертой пробкой, защищая от света и паров кислот; он пригоден для приготовления титрованных растворов по точной навеске.

Приготовление растворов. Для приготовления 0,1 *N* раствора 9,7184 *г* роданида калия растворяют в воде и доводят до 1 *л*.

0,02 или 0,01 *N* растворы готовят разбавлением 0,1 *N* раствора водой соответственно в 5 или 10 раз.

Стандартизация раствора роданида

а) Стандартизация по раствору нитрита серебра.

Отбирают 25,0 *мл* 0,1 *N*, установленного по Мору или весовым методом раствора нитрата серебра, добавляют 1 *мл* насыщенного раствора железо-аммонийных квасцов, 5 *мл* разбавленной 1 : 1 азотной кислоты и титруют приготовленным раствором роданида аммония или роданида калия до первого изменения окраски раствора. Затем медленно титруют, перемешивая, до появления неисчезающей красноватой окраски.

Нормальность и титр раствора вычисляют, как обычно (см. стр. 12 и 123).

Индикатор. Насыщенный раствор железо-аммонийных квасцов (~40%). Водный, насыщенный на холоду раствор железо-аммонийных квасцов фильтруют через складчатый фильтр и к мутному раствору прибавляют по каплям концентрированную азотную кислоту до тех пор, пока ее прибавление перестанет вызывать дальнейшее просветление раствора.

Большого избытка азотной кислоты следует избегать.

Таблица 25

Грамм-эквиваленты (Э) различных веществ при роданометрических титрованиях

Определяемое вещество	Э	lg Э	Определяемое вещество	Э	lg Э
Ag	107,87	03290	Hg	100,29	00126
$AgNO_3$	169,87	23012	HgO	108,29	03459
Br	79,91	90260	J	126,90	10347
Cl	35,45	54966	KJ	166,01	22014
HBr	80,92	90808	NaBr	102,90	01242
HSCN	59,09	77153	NaCl	58,44	76673
HCl	36,46	56188	NaJ	149,89	17577
HJ	127,91	10690			

Величины грамм-эквивалентов различных элементов и веществ при титровании роданидом приведены в табл. 25.

б) Стандартизация по раствору соли ртути.

Стандартный раствор соли ртути. 2 *г* металлической ртути растворяют в 55 *мл* концентрированной азотной кислоты. После полного растворения ртути к раствору для окисления Hg_2^{2+} до Hg^{2+} прибавляют по каплям 0,5%-ный раствор перманганата калия до появления заметного розового окрашивания. Раствор количественно переводят в мерную колбу емк. 1 *л* и разбавляют водой до метки.

Титрование. 10,0—20,0 *мл* стандартного раствора соли ртути отбирают в колбу для титрования, добавляют несколько капель 5%-ного раствора соли Мора, до исчезновения розового окрашивания от избытка перманганата, разбавляют водою до 30 *мл*, прибавляют 0,5 *мл* насыщенного раствора железоаммонийных квасцов и титруют раствором роданида до появления розового окрашивания.

По стандартному раствору соли ртути устанавливают 0,01—0,02 *N* растворы роданида. Вычисляют титр роданида на ртуть.

Отработанные растворы и осадки, содержащие серебро, собирают в специальную бутыль и затем регенерируют серебро (см. стр. 318).

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ

В комплексонометрическом методе для титрования применяют растворы главным образом комплексонов I и III.

1) Комплексон I [нитрилотриуксусная кислота $N(CH_2COOH)_3$, НТА, мол. вес 191, 142].

2) Комплексон II [этилендиаминтетрауксусная кислота $(HOOCH_2)_2 : N.CH_2CH_2.N : (CH_2COOH)_2$, ЭДТА, мол. вес 292,248].

3) Комплексон III (двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты $(NaOOCCH_2)_2 : N.CH_2CH_2N : (CH_2COOH)_2 \cdot 2H_2O$, трилон Б, мол. вес. 372,242).

Все комплексоны содержат карбоксильные группы (COOH и аминный азот $N\lessdot$. Они образуют с рядом катионов прочные растворимые в воде внутрикомплексные соединения. При этом ионы металла замещают атомы водорода карбоксильных групп комплексона своей главной валентностью. С помощью побочной валентности образуется координационная связь с третичным азотом $N\lessdot$. Характерным является большая прочность комплексов, а также стехиометричность реакции комплексообразования.

В количественном анализе чаще всего используют комплексон III (трилон Б).

Диссоциация образующихся комплексных солей очень мала. Если комплексон III изобразить формулой Na_2H_2Y, то комплексонат кальция будет иметь формулу Na_2CaY. Диссоциация происходит по уравнению



$$Na_2CaY \rightleftarrows 2Na^+ + CaY^{2-}.$$

Диссоциация комплексного иона CaY^{2-} протекает по уравнению



$$CaY^{2-} \rightleftarrows Ca^{2+} + Y^{4-}.$$

Константа диссоциации

$$K = \frac{[Ca^{2+}]\cdot[Y^{4-}]}{[CaY^{2-}]} = 2{,}7\cdot 10^{-11}.$$

Если сравнить величину константы диссоциации иона CaY^{2-} с величиной произведения растворимости $CaCO_3$ ($L_{p\,CaCO_3} = 8\cdot 10^{-9}$), то станет вполне очевидным, что ион CaY^{2-} дает в раствор меньше ионов Ca^{2+}, чем осадок $CaCO_3$. Поэтому осадок $CaCO_3$ будет растворяться в растворе комплексона III и переходить в более прочное растворимое комплексное соединение. На этом основано применение комплексона III для понижения жесткости воды.

Константы нестойкости некоторых комплексонатов приведены в табл. 26.

Установление точки эквивалентности. Точку эквивалентности находят различными методами.

а) Поскольку реакция комплексообразования протекает с освобождением ионов H^+ в количестве, эквивалентном количеству

Таблица 26

Константы нестойкости некоторых комплексонатов

Катион, образующий комплексонат	K	Катион, образующий комплексонат	K
Ag^{+}	$4,79 \cdot 10^{-8}$	In^{3+}	$1,12 \cdot 10^{-25}$
Ba^{2+}	$1,66 \cdot 10^{-8}$	Mg^{2+}	$2,04 \cdot 10^{-9}$
Ca^{2+}	$2,69 \cdot 10^{-11}$	Mn^{2+}	$9,12 \cdot 10^{-15}$
Cd^{2+}	$2,57 \cdot 10^{-17}$	Ni^{2+}	$2,40 \cdot 10^{-19}$
Co^{2+}	$6,17 \cdot 10^{-17}$	Pb^{2+}	$9,12 \cdot 10^{-19}$
Cu^{2+}	$1,58 \cdot 10^{-19}$	Sr^{2+}	$2,34 \cdot 10^{-9}$
Fe^{2+}	$4,68 \cdot 10^{-15}$	Th^{4+}	$6,31 \cdot 10^{-24}$
Fe^{3+}	$7,94 \cdot 10^{-26}$	TiO_2^{2+}	$5,0 \cdot 10^{-18}$
Ga^{3+}	$5,37 \cdot 10^{-21}$	Zn^{2+}	$3,16 \cdot 10^{-17}$
Hg^{2+}	$1,58 \cdot 10^{-22}$		

определяемого катиона, например



$$Ca^{2+} + Na_2H_2Y = Na_2CaY + 2H^{+},$$

то точку эквивалентности определяют, применяя обычные кислотно-щелочные индикаторы (метиловый красный, метиловый оранжевый и др.).

б) При прямом титровании катионов применяют специальные индикаторы, представляющие собой органические красители, образующие с катионами окрашенные комплексные соединения, которые менее прочны, чем соединение этих катионов с комплексоном.

Перед титрованием к раствору соли металла добавляют индикатор. Образуется его комплекс с металлом определенной окраски. Если теперь к раствору добавлять комплексон, то индикатор будет вытесняться из его комплекса с катионом. В точке эквивалентности катионы будут связаны комплексоном, а индикатор будет полностью высвобожден. Поскольку свободный индикатор имеет иной цвет, чем в комплексе с катионом, то в точке эквивалентности наступает переход окраски.

Сведения об условиях применения индикаторов и приготовления их растворов приведены в табл. 27.

Буферные смеси. Поскольку многие металл-индикаторы являются одновременно pH-индикаторами и меняют свою окраску при изменении концентрации ионов H^{+}, то перед титрованием следует строго устанавливать нужное значение pH. Так как во время титрования концентрация ионов H^{+} повышается, то путем введения соответствующей буферной смеси необходимо сохранять постоянное значение pH.

Таблица 27

Комплексонометрические индикаторы

Название	Определяемые ионы	Условия определения	Концентрация раствора индикатора
Ализариновый красный S	Al^{3+}	pH 3,5—3,6; обратное титрование нитратом тория	0,05%-ный водный раствор
	Th (IV)	pH 2,3—3,4	
Бензидин	Al^{3+}, Bi^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, Sn (IV), Ti (IV)	Обратное титрование ацетатом цинка с $Fe(CN)_6^{4-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$ в присутствии буферной смеси: 500 *г* ацетата аммония и 20 *мл* ледяной уксусной кислоты в 1 *л*	1%-ный раствор в ледяной уксусной кислоте
Бромпирогаллолрот BPR	РЗЭ Bi^{3+} Pb^{2+}	pH 4—6 pH 2—3 pH 4	0,5%-ный раствор в 50%-ном этиловом спирте
	Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Pd^{2+}, Tl^{3+}, Fe^{3+}, In^{3+}, Ga^{3+}	pH 7—8 Обратное титрование	
Вариаминовый синий B	Al^{3+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zr (IV), Fe^{3+}	pH 4—5; обратное титрование солью Fe (III) pH 2—3	1%-ный водный раствор
Глициитимоловый синий	Cu^{2+}	В присутствии уротропина	0,1%-ный водный раствор
Диметилнафтидин	Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}	pH 5; обратное титрование солью Zn^{2+} в присутствии $Fe(CN)_6^{3-}$	1%-ный раствор в ледяной уксусной кислоте
	Zn^{2+}	pH 5; в присутствии $Fe(CN)_6^{3-}$	
Эрио, В (эриохром темносиний B, солохромчерный)	Ca^{2+}, Mg^{2+}	pH 10—11	0,4%-ный раствор в метиловом спирте
Эрио, Т (эриохромчерный Т, кислотный хром черный специальный)	Al^{3+}	pH 7—8; обратное титрование солью Zn^{2+} в присутствии пиридина	1%-ная тонкорастертая смесь с сухим NaCl

Название	Определяемые ионы	Условия определения	Концентрация раствора индикатора
Продолжение	Ba^{2+}, Ca^{2+}, Hg^{2+}	pH 10; в присутствии комплексоната магния	
	Bi^{3+}	pH 9—10; обратное титрование солью Zn^{2+}	
	Cd^{2+}, Co^{2+}	pH 10	
	Mg^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Ti (IV)	Обратное титрование солью Zn^{2+} в присутствии пиридина	
	Ga^{3+}	pH 6,5—9,5; обратное титрование солью Zn^{2+}	
	In^{3+}	pH 8—10; в присутствии тартрата	
	Mn^{2+}	pH 10; с добавлением гидроксиламина	
	Ni^{2+}, Pb^{2+}	pH 10; обратное титрование солью Mg^{2+} или Zn^{2+}	
	Tl^{3+}	pH 10; обратное титрование солью Mg^{2+} или добавлением комплексоната магния	
	V (IV)	pH 10; обратное титрование солью Mn^{2+}	
Кальцеин, флуорексон	Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}	pH $<$ 12	1%-ная сухая смесь с KNO_3 или 2%-ный водный раствор
Ксиленоловый оранжевый	Bi^{3+}	pH 1—2	0,5%-ный раствор в этаноле
	Cd^{2+}	pH 5—6	
	Hg^{2+}	pH 6	
	La^{3+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}	pH 5	
	Sb (III)	pH 3—5	
	Th (IV)	pH 2,5—3,5	
	Zr (IV)	pH 1—2 (100°)	

Название	Определяемые ионы	Условия определения	Концентрация раствора индикатора
Метилтимоловый синий	Ba^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}	pH 11,5—12,7	Сухая смесь с KNO_3 1 : 100
	Bi^{3+}	pH 1—2	
	Cd^{2+}	pH 5—6	
	Hg^{2+}	pH 6	
	La^{3+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}	pH 5	
	Sc^{3+}	pH 3—5	
	Th (IV)	pH 2,5—3,5	
	Zr (IV)	pH 1—2 (100°)	
Мурексид	Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}	pH 8; в присутствии аммиачного буферного раствора	Сухая смесь с NaCl 1 : 100
	Ca^{2+}	pH 12—12,5	
	Ag^{+}, Pd^{2+}	При добавлении $K_2[Ni(CN)_4]$ и NH_4OH	
ПАН [1-(2-пиридилазо)-2-нафтол]	Cu^{2+}	pH 6; прямое титрование	0,1%-ный раствор в этаноле или метаноле
	Cu^{2+}, Co^{2+}, Ga^{3+}, Pb^{2+}	Обратное титрование солью Cu^{2+} при 70—80° C в слабоуксуснокислом растворе	
	Cd^{2+}	В слабоуксуснокислом растворе	
	Pb^{2+}	pH 5—7; прямое титрование	
Пирокатехиновый фиолетовый	Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti (IV)	Обратное титрование солью Cu^{2+} в присутствии пиридина	0,1%-ный водный раствор
	Bi^{3+}, Th (IV)	pH 2—3	
	Cu^{2+}	В присутствии пиридина	
	Ga^{3+}	pH 3,8	
	Cd^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}	NH_4Cl (1*M*) + + NH_4OH (1*M*) в отношении 1 : 5	
	Co^{2+}	То же в отношении 1 : 1	

Таблица 27 (окончание)

Название	Определяемые ионы	Условия определения	Концентрация раствора индикатора
	Mn^{2+}	То же в отношении 1 : 1 с добавлением $NH_2OH \cdot HCl$	
	Ni^{2+}	pH 2; в присутствии NH_4NO_3 при 0° C	
Сульфосалициловая кислота	Pb^{2+}	pH 2—3	5%-ный водный раствор
	Fe^{3+}	pH 2—3	
Тимолфталексон	Ba^{2+}, Ca^{2+}	3—10 *мл* 1*N* раствора NaOH на 100 *мл* титруемого раствора	0,5%-ный водный раствор
Тирон	Fe^{3+}	pH 2—3	2%-ный водный раствор
Фталеинкомплексон	Ba^{2+}, Sr^{2+}	pH 11; с добавкой этанола	0,5%-ный водный раствор или смесь 0,1 *г* индикатора с 0,005 *г* метилрота и 0,005 *г* диаминового зеленого в 100 *мл* воды
	Ca^{2+}	pH 10—11	
	Mg^{2+}	pH 10; с добавкой этанола	
Хромазурол S	Al^{3+}	pH 4—5	0,4%-ный водный раствор
	Cu^{2+}	pH 6—6,5	
	Fe^{3+}	pH 2 (смесь монохлоруксусной кислоты и ацетата натрия)	
	Zr (IV)	pH 2	
Цинкон	Zn^{2+}	pH 9—10	0,13 *г* растворяют в 2 *мл* 1*N* NaOH и разбавляют до 100 *мл* водой
	Ca^{2+}, Ce (IV), Co^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, In^{3+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}	pH 9—10; обратное титрование солью Zn^{2+}	
Эриохромцианин R	Al^{3+}	Обратное титрование солью Zn^{2+} в присутствии ацетатного буфера	0,4%-ный водный раствор
	Zr (IV)	pH 1,4	

При комплексонометрических титрованиях для сохранения нужного значения pH применяют следующие растворы:

pH 1. Соляная кислота, 0,1*N* раствор.

pH 2—4. Аминоуксусная кислота — гликокол и ее солянокислая соль. Твердый гликокол прибавляют к сильнокислому раствору (0,2—0,5 *г* на 100 *мл* раствора).

pH 4—6,5. Ацетатная смесь — 1*N* раствор ацетата натрия и 1*N* раствор уксусной кислоты. Растворы смешивают перед употреблением в равных объемах.

pH 6,5—8. Триэтаноламин и его солянокислая соль. 1*M* раствор триэтаноламина $N(C_2H_4OH)_3$ и 1*M* раствор HCl смешивают перед употреблением в равных объемах.

pH 8—11. Аммиак — хлорид аммония. 1*N* раствор NH_4OH и 1*N* раствор NH_4Cl смешивают в равных объемах перед употреблением.

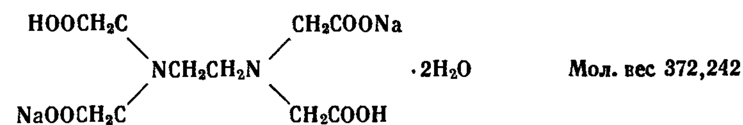
pH 10. К 570 *мл* концентрированного аммиака прибавляют 70 *г* хлорида аммония и разбавляют водой до 1 *л*.

pH 11—13. Едкий натр, 0,1*N* раствор.

Для создания требуемого pH применяют также пиридин, уротропин, гидроксиламин и т. д.

Комплексон III

(трилон Б, двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, титриплекс III, иргалон, версен, ЭДТА)



Комплексон III — белый мелкокристаллический порошок, хорошо растворим в воде и растворах щелочей. pH водного раствора ~6.

Кристаллогидрат $C_{10}H_{14}N_2Na_2 \cdot 2H_2O$ (мол. вес 372,242) сохраняет свой состав при высушивании не выше 80° С. Безводную соль (мол. вес 336,21) получают высушиванием кристаллогидрата в вакуумной печи в течение 12—14 час. при 120° С. Она довольно гигроскопична и поэтому хранится только над фосфорным ангидридом.

Для очистки комплексона III готовят насыщенный водный раствор его при комнатной температуре (~10 *г* на 100 *мл* воды). К раствору понемногу добавляют этанол до появления неисчезающего осадка, который отфильтровывают и отбрасывают. К фильтрату добавляют равный объем этанола и выделившийся осадок отфильтровывают под вакуумом, промывают несколько раз ацетоном, а затем 2—3 раза эфиром. Сушат на воздухе при комнатной температуре на листе фильтровальной бумаги.

Для очистки можно комплексон III растворить в небольшом количестве горячей воды и раствор профильтровать, применяя воронку горячего фильтрования. К охлажденному фильтрату приливают равный объем смеси метилового спирта и ацетона (1 : 1) и перемешивают. Выделившийся осадок комплексона III отфильтровывают с отсасыванием на воронке Бюхнера и промывают смесью метилового спирта с ацетоном. Препарат сушат при 80—90° С, рассыпав тонким слоем на часовое стекло или в плоскодонную фарфоровую чашку. При более высокой температуре реактив частично разлагается и получается недостаточно белым; в этом случае очистку повторяют.

Комплексон III можно получить из этилендиаминтетрауксусной кислоты. Этилендиаминтетрауксусная кислота (комплексон II,

мол. вес 292,248) — белое кристаллическое вещество. Практически нерастворима в воде и органических растворителях. Хорошо растворима в щелочах. При 240° С плавится и разлагается. При 100° С она теряет кристаллизационную воду и высушенная при 150° С имеет постоянный состав.

Концентрацию растворов комплексона III принято выражать в единицах молярности (а не в единицах нормальности).

Приготовление 0,1 *М* растворов

а) Приготовление раствора из имеющегося в продаже комплексона III.

40 *г* комплексона III растворяют в воде. Если раствор мутный, его фильтруют и разбавляют водой до 1 *л*. Из очищенного комплексона III можно готовить 1 *М* раствор по точной навеске 37,22 *г*, растворяя ее в воде и разбавляя в мерной колбе до 1 *л*.

Такой раствор не нуждается в стандартизации.

Аналогично готовят 0,05 *М* раствор до комплексона III, а также более разбавленные растворы.

Растворы комплексона III следует хранить в пропаренных склянках иенского стекла. Обычное стекло при длительном хранении раствора отдает заметные количества ионов Ca^{2+}, что ведет к изменению титра раствора.

б) Приготовление 0,1 *М* раствора из этилендиаминтетрауксусной кислоты и раствора едкого натра.

14,612 *г* высушенной при 100° С чистой этилендиаминтетрауксусной кислоты переводят в мерную колбу емк. 500 *мл*; взмучивая кислоту в воде, приливают из бюретки 1 *N* титрованный раствор едкого натра в количестве, содержащем 2,00 *г* NaOH; перемешивают до растворения и разбавляют водой до метки. При этом получают точно 0,1*М* раствор комплексона III.

в) Приготовление 0,05 *М* раствора комплексоната цинка (или магния).

Для заместительного титрования применяют эквивалентную смесь соли Zn^{2+} или Mg^{2+} с комплексоном III в отношении 1 : 1. Для ее приготовления растворяют 18,612 *г* комплексона III и 8,166 *г* $ZnCl_2 \cdot 1,5H_2O$ или 10,166 *г* $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ в 800 *мл* воды. Устанавливают pH 8—9 добавлением 0,1 *N* раствора NaOH в присутствии фенолфталеина до слабо-розового окрашивания. Раствор в мерной колбе емк. 1 *л* доводят водой до метки.

Титр раствора не устанавливают.

Стандартизация растворов комплексона III

а) Стандартизация по карбонату кальция.

5,0045 *г* карбоната кальция (х. ч. или ч. д. а.), высушенного при 80—100° С до постоянного веса, всыпают в литровую мерную колбу и прибавляют 30 *мл* разбавленной 1 : 1 соляной кислоты. По растворении навески раствор разбавляют водой до метки.

25,0 *мл* приготовленного 0,05 *М* раствора хлорида кальция помещают в колбу для титрования, разбавляют водой до 100 *мл*, прибавляют 20%-ный раствор едкого натра или кали до pH 12—12,5, на кончике шпателя — 0,1—0,2 *г* смеси мурексида с NaCl 1 : 100, и окрашенный в розовый цвет раствор титруют 0,05 *М* раствором комплексона III до отчетливого перехода окраски в лиловую (аметистовую).

Индикатор. *Мурексид* $C_8H_8O_6N_6 \cdot H_2O$ (пурпурат аммония, мол. вес 302,216) — темно-красный порошок. Плохо растворяется в воде (0,15%), давая фиолетово-красную окраску. 0,05%-ный раствор окрашивает щелочные растворы в фиолетовый цвет, 1*N* раствор соляной кислоты — в розовый цвет, в более концентрированных растворах кислоты окраска разрушается.

Приготовляют смесь 1 *г* мурексида со 100 *г* хлорида натрия (х.ч.) тщательным растиранием веществ в фарфоровой ступке.

б) Стандартизация по металлическому магнию.

0,05 *М* раствор хлорида магния готовят из чистого металлического магния. Магний перед взятием навески обмывают с поверхности разбавленной соляной кислотой для удаления окиси магния, затем промывают водой и высушивают в сушильном шкафу.

1,216 *г* магния помещают в мерную колбу емк. 1 *л*. Добавляют по каплям концентрированную соляную кислоту до полного растворения металла и затем разбавляют водой до метки.

25,0 *мл* приготовленного 0,05 *М* раствора хлорида магния отбирают в колбу для титрования, добавляют 10 *мл* буферного раствора pH 10 (NH_4Cl и NH_4OH), 0,2—0,3 *г* хромоген черного ЕТ-00 (1 ч., растертая со 100 ч. NaCl) и разбавляют водой до 100 *мл*. Раствор нагревают до 60—70° С и титруют 0,05 *М* раствором комплексона III до перехода красного окрашивания в голубое. При нагревании раствора до 60—70° С переход окраски индикатора наблюдается наиболее четким (при комнатной температуре переход постепенный).

в) Стандартизация по металлическому цинку.

Готовят 0,05 *М* раствор хлорида цинка. Для этого растворяют 3,2690 *г* электролитического цинка в 20—30 *мл* разбавленной 1 : 1 соляной кислоты при слабом нагревании. Раствор переводят в мерную колбу емк. 1 *л* и разбавляют водой до метки. Воду следует применять дважды перегнанной.

25,0 *мл* 0,05 *М* раствора хлорида цинка отбирают пипеткой или при помощи бюретки в коническую колбу емк. 250 *мл*, разбавляют водой до 50 *мл*, прибавляют 10 *мл* буферного раствора (хлоридно-аммиачного, pH 10), индикатор кислотный хром черный (сухую смесь с NaCl) на кончике шпателя и титруют винно-красный раствор 0,05 *М* комплексоном III до перехода окраски в сине-сиреневую.

Хлоридно-аммиачный буферный раствор. 20 *г* хлорида аммония (х.ч.) растворяют в воде, прибавляют 100 *мл* концентрированного аммиака и объем доводят водой до 1 *л*.

Индикатор. *Кислотный хром черный* ЕТ-00 (эриохром черный Т).

Растирают в ступке 1 *г* индикатора со 100 *г* хлорида или сульфата натрия в тонкий порошок. Такой смеси добавляют при титровании по 0,2—0,3 *г*.

Вычисление титра раствора комплексона III по определяемым элементам

Ионы двух-, трех- и четырехвалентных элементов взаимодействуют с комплексоном III в молярном отношении 1 : 1. Вычислим, например, какому числу граммов кальция, висмута или циркония соответствует 1 *мл* 0,1000 *M* раствора комплексона III. В 1 *л* этого раствора содержится 0,1 моля комплексона III, а в 1 *мл* раствора содержится $\frac{0,1}{1000}$ молей комплексона III. Так как на 1 моль комплексона III приходится 1 моль определяемого элемента, то, следовательно, столько же грамм-ионов будет приходиться и определяемого элемента. Чтобы найти число граммов определяемого элемента, нужно число грамм-ионов умножить на его атомный вес. Для магния получим $\frac{0,1}{1000}$ 24,32 *г*. Для висмута получим $\frac{0,1}{1000}$ 209,00 *г*. Для циркония $\frac{0,1}{1000}$ 91,22 *г*. Таким образом, титр 0,1 *M* раствора комплексона III по кальцию, висмуту и цирконию будет равен соответственно 0,002432; 0,02090 и 0,009122.

В общем случае, чтобы вычислить титр раствора комплексона III по определяемому элементу $T_{к/эл}$, нужно величину молярности раствора комплексона III $M_к$ разделить на 1000 и полученное число умножить на атомный вес определяемого элемента $A_э$, то есть

$$T_{к/эл} = \frac{M_к}{1000} A_э \ г/мл.$$

ПРОЧИЕ ТИТРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ

Соль Мора

(сульфат железа (II) и аммония, закисное сернокислое железо-аммоний)



$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ **Мол. вес 392,14**

Соль Мора — бледные голубовато-зеленые кристаллы или порошок. Не выветривается на воздухе. При 100° С теряет кристаллизационную воду, превращаясь в белый порошок. При растворении в воде гидролизуется.

Растворимость соли Мора в 100 *мл* воды — 41,17 *г* при 25° С; нерастворима в этаноле. Очистка перекристаллизацией невозможна. Имеющийся в продаже реактив содержит 99,7% $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$. Хранится в склянках темного стекла. Грамм-эквивалент соли Мора равен ее молекулярному весу, так как в состав молекулы соли Мора входит один атом железа, способный отдавать один электрон. В растворах соль Мора постепенно окисляется кислородом воздуха.

Для приготовления 0,1 *N* раствора 39,5 *г* соли Мора растворяют в 200 *мл* воды, содержащей 50 *мл* концентрированной серной кислоты. После растворения соли раствор доводят водой до 1 *л*.

Титр раствора соли Мора устанавливают непосредственно перед употреблением, находя соотношение между титрованным раствором перманганата или бихромата калия и раствором соли Мора. Для этого отбирают 25,0 *мл* раствора соли Мора в колбу и титруют раствором перманганата до появления устойчивого слабо-розового окрашивания или раствором $K_2Cr_2O_7$ с дифениламином до сине-фиолетового окрашивания. Из трех-четырех титрований находят среднее и вычисляют нормальность раствора соли Мора.

Железо-аммонийные квасцы

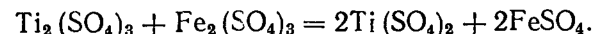
(железо-аммоний сернокислое)



$Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ **Мол. вес 964,38**

Железо-аммонийные квасцы — кристаллы светло-фиолетового цвета. Растворимы в воде, водные растворы гидролизуются; хорошо растворяются в разбавленных азотной, серной и соляной кислотах (см. стр. 61).

0,1 *N* раствор применяют при определении титана. Реакция протекает по уравнению



$$Ti_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 = 2Ti(SO_4)_2 + 2FeSO_4.$$

Грамм-эквивалент

$$Э = \frac{M}{2} = \frac{964,38}{2} = 482,19 \ г.$$

Для приготовления 0,1 *N* раствора 48,22 *г* железо-аммонийных квасцов растворяют в 200 *мл* воды, содержащей 10 *мл* концентрированной серной кислоты. Для ускорения растворения крупных кристаллов раствор слегка подогревают, размешивая его стеклянной палочкой. После растворения кристаллов раствор фильтруют в мерную колбу емк. 1 *л* и доводят водой до метки.

Для перекристаллизации готовят насыщенный раствор (120 *г* квасцов на 100 *мл* воды, содержащей 5 *мл* концентрированной серной кислоты и 1 *мл* концентрированной перекиси водорода) при нагревании.

Раствор фильтруют и охлаждают при помешивании. Если кристаллизации не происходит, прибавляют кристаллик квасцов.

Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды, затем этанолом, хорошо отсасывают и высушивают между листами фильтровальной бумаги.

а) Стандартизация раствора весовым методом.

Отбирают три-четыре пробы раствора железо-аммонийных квасцов по 25,0 *мл* в стаканы емк. 150—200 *мл* и ставят на песчаную баню. Нагревают до кипения и по каплям при постоянном размешивании добавляют 10%-ный раствор аммиака до появления слабой, неисчезающей мути $Fe(OH)_3$, затем еще несколько капель до слабого запаха аммиака и хорошо перемешивают стеклянной

палочкой. Разбавляют горячей водой до 50—70 *мл* и нагревают 15 мин. на слабом огне (на сетке!) или на кипящей водяной бане, после чего фильтруют в горячем состоянии через фильтр (белая или красная лента) диаметром 9 *см*. Сначала на фильтр сливают прозрачный раствор с осадка. Затем осадок в стакане промывают декантацией 2—3 раза горячим 2%-ным раствором нитрата аммония, к которому добавлено несколько капель NH_4OH, и переводят осадок на фильтр: частицы осадка со стенок стакана смывают тем же 2%-ным раствором NH_4NO_3. Осадок на фильтре промывают 3—4 раза горячим 2%-ным раствором NH_4NO_3, а затем 3—4 раза горячей водой. Фильтр с осадком подсушивают на воздухе, завертывают осадок в фильтр и помещают в прокаленный до постоянного веса фарфоровый (или платиновый) тигель. Далее фильтр обугливают сначала на небольшом пламени горелки. Затем озоляют и, наконец, прокаливают в муфельной печи при 800° С до постоянного веса (30—40 мин.).

Поскольку 1 *мл* точно 0,1 *N* раствора железо-аммонийных квасцов дает 0,007985 *г* Fe_2O_3, то 25,0 *мл* должны дать 0,007985·25,0 = = 0,1996 *г* Fe_2O_3.

Если, например, получен средний вес Fe_2O_3 (из четырех аликвотных частей по 25,0 *мл*) — 0,1986 *г*, то нормальность будет:

$$N = 0,09965.$$

Титр 0,1 *N* раствора квасцов по титану: $T_{Ti} = 0,004790$ *г/мл*, по двуокиси титана: $T_{TiO_2} = 0,007990$ *г/мл*.

б) Стандартизация раствора по двуокиси титана.

Около 1 *г* двуокиси титана TiO_2 (мол. вес 79,90) сплавляют в платиновом тигле или чашке с 8 *г* пиросульфата калия. Тигель нагревают до темно-красного каления, пока масса в тигле не расплавится и жидкость станет совершенно однородной. Плав охлаждают и растворяют в 60 *мл* разбавленной 1 : 5 серной кислоты при слабом нагревании; нерастворимый остаток отфильтровывают. Фильтрат переводят в мерную колбу емк. 250 *мл* и разбавляют водой до метки. Титр раствора устанавливают весовым методом, отбирая для этого 50,0 *мл* раствора. Титан осаждают аммиаком в виде $Ti(OH)_4$, осадок отфильтровывают, озоляют и прокаливают при 900—1000° С. Взвешивают TiO_2. Для установки титра железо-аммонийных квасцов пропускают 50,0 *мл* раствора титана через кадмиевый редуктор для восстановления. Полученный трехвалентный титан титруют железо-аммонийными квасцами в присутствии 10—15 капель насыщенного раствора роданида аммония.

Редуктор Джонса представляет собой стеклянную цилиндрическую трубку длиной 30—40 *см* с внутренним диаметром около 2 *см*. Верхний конец трубки имеет шарообразное расширение емк. 70—90 *мл*. Нижний конец трубки оканчивается отводной трубкой с краном. В нижней части трубки редуктора имеется сетчатая фарфоровая пластинка, на которую помещают стеклянные бусы и плотный слой стеклянной ваты. На вату помещают металлический (электролитический) кадмий слоем 20—25 *см*. (О приготовлении см. на стр. 305.) Для зарядки

редуктора его заполняют сначала дистиллированной водой, затем вносят небольшими порциями губчатый металлический кадмий, следя за тем, чтобы внутрь кадмиевой колонки не попадали пузырьки воздуха. Затем заряженный редуктор промывают, пропуская 0,5 *л* воды.

Металлический кадмий перед заполнением редуктора раствором соли титана промывают (активизируют) разбавленной 1 : 20 серной кислотой в течение 15 мин. Первую порцию кислоты наливают поверх слоя воды, затем, когда жидкость в редукторе понизится до уровня на 2—3 *см* выше верхнего края колонки кадмия, приливают вторую порцию кислоты и т. д., следя за тем, чтобы при этом не обнажался слой кадмия. Жидкость из редуктора выпускают со скоростью 10 *мл/мин*.

Для предупреждения окисления кадмия в бездействующем редукторе должна всегда находиться вода на 2—3 *см* выше верхнего края кадмиевой колонки; отверстие редуктора должно быть закрыто пробкой. При попадании пузырьков воздуха в колонку редуктор перезаряжают.

Титрование. Для титрования пользуются колбой Бунзена или конической колбой емк. 500 *мл*, имеющей резиновую пробку с тремя отверстиями. Отводную трубку редуктора пропускают через центральное отверстие пробки. Через второе отверстие пропускают длинную стеклянную трубку для подвода CO_2. Третье отверстие в пробке служит для выхода воздуха CO_2 и для помещения конца бюретки во время титрования раствора.

Сначала в колбу-приемник помещают 10—15 капель насыщенного раствора роданида аммония и пускают ток CO_2 из аппарата Киппа для вытеснения из нее воздуха. Затем пропускают через редуктор 50,0 *мл* восстанавливаемого раствора со скоростью не более 10 *мл/мин*, тщательно следя за тем, чтобы его уровень в редукторе находился все время выше кадмиевой колонки. Окончив пропускание раствора, споласкивают стакан, в котором он находился, двумя-тремя порциями по 25—30 *мл* разбавленной 1 : 20 серной кислоты и пропускают их через редуктор. Наконец, промывают редуктор тремя порциями воды по 25 *мл* и титруют раствором железо-аммонийных квасцов до появления красного окрашивания раствора, не исчезающего в течение 2 мин. Вблизи конечной точки раствор квасцов добавляют по каплям, осторожно перемешивая раствор.

Титр раствора железо-аммонийных квасцов вычисляют по двуокиси титана, делением веса TiO_2, содержащегося в аликвотной части раствора, взятого для восстановления (титрования), на число миллилитров раствора железо-аммонийных квасцов, затраченных на титрование.

Допустим, вес TiO_2, полученный после прокаливания, составляет 0,1986 *г* (среднее из двух определений для 50 *мл*). На титрование трехвалентного титана (50 *мл*) пошло 25,3 *мл* 0,1 *N* раствора железо-аммонийных квасцов. Титр квасцов по двуокиси титана будет

$$T_{TiO_2} = \frac{0,1986}{25,3} = 0,007850 \text{ г/мл}.$$

Титр по титану находим умножением на фактор пересчета TiO_2 на Ti, равный 0,5995

$$T_{Ti} = 0,5995 \cdot 0,007850 = 0,004706 \text{ г/мл}.$$

в) Стандартизация по раствору перманганата или бихромата. Отбирают 25,0 *мл* раствора железо-аммонийных квасцов, разбавляют их водой до 50 *мл* и восстанавливают трехвалентное железо пропусканием раствора через кадмиевый редуктор со скоростью не более 20 *мл/мин*. Редуктор промывают тремя порциями разбавленной 1 : 20 серной кислоты по 30—50 *мл* и титруют раствор 0,1 *N* раствором перманганата или 0,1 *N* раствором бихромата в присутствии фенилантраниловой кислоты.

Восстановление железа можно провести также хлоридом двухвалентного олова. 25,0 *мл* раствора железо-аммонийных квасцов упаривают в стакане емк. 200 *мл* до 5—10 *мл*. Добавляют 10—15 *мл* концентрированной соляной кислоты, нагревают и восстанавливают железо 10%-ным раствором $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (как описано на стр. 70), добавляют раствор $HgCl_2$, смесь Рейнгардта и титруют железо раствором $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$.

Нормальность и титр вычисляют, как обычно (стр. 12, 123 и 124).

Железисто-синеродистый калий

(гексацианоферроат, ферроцианид калия, железистоцианистый калий, желтая кровяная соль)



$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ Мол. вес 422,41

Ферроцианид калия — желтые кристаллы. Пл. 1,88. Устойчив при хранении на воздухе.

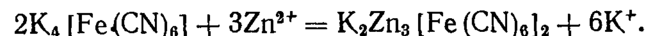
Растворимость в 100 *мл* воды: 25 *г* при 15° С; 100 *г* при 100° С. В этаноле и эфире нерастворим. Неядовит. При температуре выше 100° С теряет кристаллизационную воду и превращается в белый порошок. При прокаливании разлагается. В водном растворе при продолжительном хранении, особенно на солнечном свету, постепенно разлагается. В присутствии кислот при нагревании ферроцианид калия разлагается с выделением сильного яда — синильной кислоты. С кислыми растворами необходимо работать под тягой и в резиновых перчатках.

Для очистки 110 *г* препарата растворяют в 150 *мл* воды, упаривают раствор до пл. 1,2, добавляют 0,1 *г* активированного угля, размешивают, дают отстояться 10 мин. и фильтруют раствор горячим. По охлаждении выделяются кристаллы, которые отфильтровывают с отсасыванием, промывают 5 *мл* воды и сушат при комнатной температуре.

Препарат для приготовления титрованного раствора получают добавлением этанола к насыщенному раствору $K_4[Fe(CN)_6]$. Выделившийся при этом мелкозернистый желтоватый осадок отфильтровывают, промывают этанолом и высушивают при комнатной температуре до постоянного веса.

Хранят реактив в склянке с плотной пробкой.

Раствор ферроцианида калия применяют для определения цинка методом осаждения:



$$2K_4[Fe(CN)_6] + 3Zn^{2+} = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + 6K^+.$$

Для приготовления раствора, 1 *мл* которого соответствует 5 *мг* Zn, растворяют 21,5361 *г* перекристаллизованного ферроцианида калия в воде, прибавляют 0,2 *г* карбоната натрия (х. ч.) и разбавляют водой до 1 *л*.

Для приготовления 0,1 *N* раствора 14,0803 *г* ферроцианида калия растворяют в воде, добавляют 0,2 *г* карбоната натрия (х. ч.) и разбавляют водой до 1 *л*.

Хранят растворы в склянках из темного стекла. Титр растворов устойчив 2—3 мес.

а) Стандартизация раствора по металлическому цинку (1 *мл* раствора соответствует 5 *мг* Zn).

0,15—0,20 *г* электролитического цинка растворяют в 10—12 *мл* разбавленной 1 : 1 соляной кислоты, прибавляют 15 *г* сульфата аммония, разбавляют водой до 200 *мл*, нагревают почти до кипения и титруют раствором ферроцианида калия. Титрование ведут медленно, перемешивая раствор стеклянной трубкой. Вблизи конечной точки (приблизительно количество миллилитров раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ рассчитывают делением навески цинка на 0,005) через каждые две капли отбирают стеклянной трубочкой каплю на фарфоровую пластинку, покрытую тонким слоем парафина. На пластинку предварительно наносят несколько капель 2%-ного раствора молибдата аммония. Смешивание капель титруемого раствора и молибдата на пластинке в конечной точке дает коричневое окрашивание. Записав отсчет по бюретке, для проверки правильности титрования добавляют из бюретки еще четыре-пять капель раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Если при этом капельная проба дает значительное усиление окраски, это значит, что конец титрования установлен правильно.

Титр раствора рассчитывают по цинку.

Установку титра можно проводить также по титрованному раствору цинка. 5 *г* электролитического цинка растворяют в 50 *мл* соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и разбавляют водой в мерной колбе до 1 *л*. Для установки титра отбирают 25,0—30,0 *мл* раствора цинка, прибавляют 10 *мл* разбавленной 1 : 1 соляной кислоты и далее поступают, как при титровании отдельной навески.

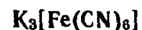
б) Стандартизация 0,1 *N* раствора по металлическому цинку в присутствии дифениламина.

Готовят 0,1 *N* раствор сульфата цинка путем растворения 3,2685 *г* электролитического цинка в 20 *мл* разбавленной 1 : 4 серной кислоты. Раствор разбавляют в литровой мерной колбе водой до метки и титр раствора вычисляют делением навески цинка на объем раствора.

Отбирают 25,0 *мл* 0,1 *N* раствора сульфата цинка в колбу для титрования, прибавляют 10 *мл* 4 *N* раствора H_2SO_4, 2—4 *г* сульфата аммония и две капли 1%-ного раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте. Нагревают до 60° С и титруют раствором $K_4[Fe(CN)_6]$. Добавление сульфата аммония и нагревание способствуют переходу желатинообразного осадка в более зернистый. Синий в начале титрования раствор становится все более темным. В конце титрования окраска переходит в зеленовато-желтую, но через несколько секунд раствор снова синеет и становится светло-сине-фиолетовым. Титрование продолжают осторожно по каплям до тех пор, пока зеленовато-желтая окраска будет удерживаться не менее 20—25 сек.

Железо-синеродистый калий

(феррицианид калия, гексацианоферриат калия, красная кровяная соль)



$K_3[Fe(CN)_6]$ Мол. вес 329,26

Феррициаиид калия — кристаллическое вещество темно-красного цвета. Пл. 1,894. Истертая в порошок, приобретает желтую окраску. В водном растворе постепенно разлагается под действием света с образованием $K_4[Fe(CN)_6]$.

В щелочном растворе $K_3[Fe(CN)_6]$ является сильным окислителем; он окисляет Cr^{3+} в CrO_4^{2-}, Pb^{2+} в PbO_2. При нагревании с разбавленной серной кислотой разлагается с выделением синильной кислоты HCN, сильнейшего яда, вдыхание которой опасно для жизни. При действии концентрированной серной кислотой выделяется ядовитая окись углерода.

Имеющиеся в продаже препараты содержат 99% $K_3[Fe(CN)_6]$.

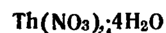
Для перекристаллизации 130 *г* феррицианида калия растворяют в 350 *мл* воды при перемешивании и нагревании до 70° С. Раствор фильтруют, фильтрат охлаждают, выделившиеся кристаллы отфильтровывают с отсасыванием и сушат при комнатной температуре.

Выход — около 50 *г*.

Феррицианид калия применяют для потенциометрического титрования кобальта. 16,74 *г* перекристаллизованного $K_3[Fe(CN)_6]$ растворяют в мерной колбе емк. 1 *л* и разбавляют водой до метки. Титр приготовленного раствора 0,003 *г* Со/*мл*.

Торий азотнокислый

(нитрат тория)



$Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ Мол. вес 552,11

0,05 *N* раствор нитрата тория $Th(NO_3)_4$ применяют для определения фтора объемным методом, по реакции осаждения ThF_4 в присутствии ализаринового красного в качестве индикатора.

Нитрат тория — белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде и этаноле.

Для приготовления приблизительно 0,05 *N* раствора $Th(NO_3)_4$ растворяют 6,9—7,0 *г* $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ в 1 *л* воды.

Стандартизация раствора нитрата тория.

Отбирают пипеткой 100 *мл* раствора в стакан, нагревают почти до кипения и добавляют по каплям 12%-ный раствор NH_4OH до появления явного запаха. Раствор с осадком $Th(OH)_4$ нагревают на песчаной бане 3 мин. и фильтруют через фильтр белая лента. Декантируют и промывают осадок в стакане 2—3 раза 2%-ным горячим раствором NH_4NO_3. Осадок промывают на фильтре еще 3 раза тем же раствором, а затем 3 раза горячей водой. Фильтр с осадком помещают во взвешенный фарфоровый тигель, высушивают и озоляют. Осадок прокаливают в муфельной печи 30—40 мин. при 800—900° С. После охлаждения в эксикаторе взвешивают ThO_2.

Делением веса осадка ThO_2 на объем аликвотной части (100 *мл*) получают титр раствора по ThO_2.

Поскольку один грамм-эквивалент ThO_2 (264,04 *г*) соответствует четырем грамм-эквивалентам F ($18{,}998 \cdot 4 = 75{,}99$), то для вычисления титра раствора тория по F следует полученный вес ThO_2 умножить на фактор

$$F = \frac{75{,}99}{264{,}04} = 0{,}2878.$$

1 *мл* точно 0,05 *N* раствора $Th(NO_3)_4$ соответствует 0,0009499 *г* фтора.

Если, например, вес ThO_2 составляет 0,3262 *г*, то

$$T_{ThO_2} = \frac{0{,}3262}{100} = 0{,}003262\ г/мл;$$

$$T_F = 0{,}003262 \cdot 0{,}2878 = 0{,}0009388\ г/мл.$$

Титр устанавливают также по точной навеске NaF или CaF_2.

МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Метод нейтрализации (называемый также алкалиметрией или ацидиметрией) основан на реакции



$$H^+ + OH^- = H_2O.$$

Для выполнения определений применяются титрованные растворы кислот: соляной, серной, азотной и щелочей — едкого натра и едкого кали.

Для установления точки эквивалентности в методе нейтрализации применяют индикаторы — вещества, меняющие свою окраску в определенной области pH.

Растворы индикаторов готовят в небольших количествах, так как расход их весьма незначителен.

Ниже приводится краткое описание (кислотно-щелочных) индикаторов и способы приготовления их растворов в количестве 100 *мл*.

Индикаторы. *Метиловый фиолетовый* (метилвиолет 6В, смесь хлоргидратов метил-*n*-розанилина) — порошок или кусочки с зеленым металлическим блеском. Растворим в воде и этаноле, давая фиолетовое окрашивание.

Область перехода pH 0,13—3,2. Переход окраски от желтой к зеленой в интервале pH 0,13—0,5; от зеленой к синей в интервале pH 0,5—1,5; от синей к фиолетовой в интервале pH 1,5—3,2.

0,1 *г* препарата растворяют в 100 *мл* воды.

Малахитовый зеленый (малахитгрюн; тетраметилди-*n*-аминотрифенилкарбинол щавелевокислая соль) — зеленые листочки с металлическим блеском. Мало растворим в холодной воде с сине-зеленым окрашиванием; растворим в горячей воде и этаноле.

Области перехода pH 0,13—2,0 и 11,6—13,6. Переход окраски от желтой к зеленовато-голубой в интервале pH 0,13—2,0; от зеленовато-голубой к бесцветной в интервале pH 11,6—13,6.

0,05 *г* препарата растворяют в 100 *мл* воды.

Метакрезоловый пурпуровый (*м*-крезолсульфофталеин) — коричнево-зеленый мелкокристаллический порошок. Мало растворим в воде; растворим в этаноле, давая желтое окрашивание; растворяется также в разбавленных растворах щелочей, карбонатов щелочных металлов и аммиака, давая красно-фиолетовое окрашивание.

Области перехода pH 1,2—2,8 и 7,4—9,0. Переход окраски от красной к желтой в интервале pH 1,2—2,8; от желтой к фиолетовой (пурпурной) в интервале pH 7,4—9,0.

а) 0,05 *г* индикатора растворяют в 20 *мл* этанола и добавляют 80 *мл* воды;
б) 0,05 *г* индикатора растворяют в 100 *мл* воды, содержащей 1,35 *мл* 0,1 *N* раствора NaOH.

Кристаллический фиолетовый (кристаллвиолет). Кристаллизуется с девятью молекулами воды, образуя кристаллы с бронзовым блеском, безводный препарат — кристаллы с зеленым металлическим блеском. Растворяется в воде и этаноле, давая интенсивное фиолетовое окрашивание.

Область перехода pH 0,5—2,0. Переход окраски от зеленой к синей.

0,05 *г* индикатора растворяют в 100 *мл* воды.

Тимоловый синий (тимолблау; тимолсульфофталеин) — коричнево-зеленый или красно-фиолетовый кристаллический порошок. Нерастворим в воде; растворим в этаноле с желтым окрашиванием и в разбавленных растворах щелочей — с синим.

Имеет две области перехода: pH 1,2—2,8 и 8,0—9,6. Переход окраски от красной к желтой в интервале pH 1,2—2,8; от желтой к синей в интервале pH 8,0—9,6.

а) 0,1 *г* индикатора растворяют в 20 *мл* этанола и добавляют 80 *мл* воды;
б) 0,1 *г* растворяют в 100 *мл* воды, содержащей 2,15 *мл* 0,1 *N* раствора NaOH.

Метаниловый желтый (тропеолин Ж, метанилгельб) — коричнево-желтый порошок. Растворяется в воде, давая желтое окрашивание. Ядовит.

Область перехода pH 1,2—2,4. Переход окраски от красной к желтой.

а) 0,1 *г* индикатора растворяют в 100 *мл* воды;
б) 0,01 *г* растворяют в 100 *мл* воды.

Тропеолин 00 (дифениламиназо-*n*-бензолсульфонат натрия) — оранжево-желтый порошок. Растворим в воде и этаноле с желтым окрашиванием.

Область перехода pH 1,4—3,2. Переход окраски от красной к желтой.

0,1 *г* индикатора растворяют в 100 *мл* воды.

Диметиловый желтый (диметилгельб; *n*-диметиламиназобензол) — золотисто-желтые листочки. Нерастворим в воде; растворяется в этаноле и других органических растворителях, образуя желтые растворы.

Область перехода pH 2,9—4,0. Переход окраски от красной к желтой.

0,1 *г* (или 0,01 *г*) индикатора растворяют в 90 *мл* этанола и добавляют 10 *мл* воды.

Метиловый оранжевый (гелиантин, метилоранж; диметиламиназо-бензолсульфонат натрия) — оранжево-желтые листочки или порошок.

Растворимость в 100 *мл* воды: 0,2 *г* при 20° С. Нерастворим в этаноле.

Область перехода pH 3,0—4,4. Переход окраски от красной к желтой.

0,1 *г* индикатора растворяют в 100 *мл* воды.

Бромфеноловый синий (бромфенолблау; тетрабромфенолсульфофталеин) — мелкие, почти бесцветные или розовые кристаллы. Мало растворим в воде; лучше растворим в этаноле и эфире; растворим в растворах щелочей и аммиака с синим окрашиванием.

Область перехода pH 3,0—4,6. Переход окраски от желтой через зеленую к синей.

Существует водорастворимый бромфеноловый синий — темно-фиолетовый кристаллический порошок. Область перехода pH 3,0—4,6. Переход окраски от желтой к синей.

а) 0,1 *г* индикатора растворяют в 20 *мл* этанола и разбавляют 80 *мл* воды;
б) 0,1 *г* водорастворимого индикатора растирают в фарфоровой ступке с водой и растворяют в 250 *мл* воды.

Конго красный (конгорот) — темно-красный порошок. Плохо растворим в холодной воде, щелочах и этаноле, хорошо растворим в горячей воде; нерастворим во многих органических растворителях. Растворы имеют красную окраску.

Область перехода pH 3,0—5,2. Переход окраски от сине-фиолетовой к красной.

0,1 *г* конго красного растворяют в 100 *мл* воды (при нагревании).

Ализариновый красный С (ализаринрот, ализарин S; ализаринсульфонат натрия) — оранжево-желтые иглы или желто-оранжевый порошок. Хорошо растворим в воде. Водный раствор буровато-желтого цвета. Аммиачный раствор фиолетового цвета.

Области перехода pH 3,7—5,2 и 10,0—12,0. Переход окраски от желтой к фиолетовой в интервале pH 3,7—5,2; от фиолетовой к бледно-желтой в интервале pH 10,0—12,0.

0,1 *г* индикатора растворяют в 100 *мл* воды.

Бромкрезоловый зеленый (*синий*) [тетрабромфенол-*м*-крезол-сульфофталеин] — слегка буроватый кристаллический порошок. Мало растворим в воде, лучше — в этаноле; нерастворим в эфире. Водные растворы желтые, слабощелочные — синие.

Область перехода pH 3,8—5,4. Переход окраски от желтой к голубой.

0,1 *г* индикатора растворяют в 20 *мл* этанола и разбавляют 80 *мл* воды.

Лакмоид (резорциновая голубая) — темно-фиолетовые блестящие чешуйки или порошок. Растворим в этаноле, ацетоне, частично в эфире; в виде солей растворим в воде. Нейтральный раствор имеет фиолетовую окраску.

Область перехода pH 4,0—6,4. Переход окраски от розовой (красной) к синей.

0,2 *г* лакмоида растворяют в 100 *мл* этанола.

√ *Метиловый красный* (метилрот; диметиламиноазобензол-*о*-карбоновая кислота) — блестящие темно-фиолетовые кристаллы или красно-бурый порошок. Нерастворим в воде; растворим в этаноле с бурым окрашиванием.

Область перехода pH 4,2—6,2. Переход окраски от красной к желтой.

0,2 *г* индикатора растворяют в 60 *мл* этанола и разбавляют 40 *мл* воды.

Хлорфеноловый красный (дихлорфенолсульфофталеин) — мелкий кристаллический порошок зеленовато- или красновато-коричневого цвета. Мало растворим в воде, растворим в этаноле, нерастворим в эфире и бензоле. Щелочные растворы красного цвета.

Область перехода pH 5,0—6,6. Переход окраски от желтой к красно-фиолетовой.

0,1 *г* индикатора растворяют в 20 *мл* этанола и разбавляют 80 *мл* воды.

Лакмус (азолитмин) — сине-фиолетовые куски или порошок. Растворим в воде и этаноле с образованием синих растворов.

Область перехода pH 5,0—8,0. Переход окраски от красной к синей.

1,0 *г* лакмуса настаивают со 100 *мл* воды, затем раствор фильтруют.

Бромкрезоловый пурпуровый (дибром-*о*-крезолсульфофталеин) — почти бесцветный, желтовато-розовый мелкокристаллический порошок. Растворим в этаноле с желтым окрашиванием, в щелочных растворах — с красно-фиолетовым окрашиванием.

Область перехода pH 5,2—6,8. Переход окраски от желтой к пурпурово-фиолетовой.

0,1 *г* индикатора растворяют в 20 *мл* теплового этанола и разбавляют 80 *мл* воды.

Бромфеноловый красный (бромфенолрот) — светлый фиолетово-красный кристаллический порошок. Растворим в этаноле, а также в щелочных растворах с розовым окрашиванием.

Область перехода pH 5,2—7,0. Переход окраски от желтой к красной.

а) 0,05 *г* индикатора растворяют в 20 *мл* этанола и разбавляют 80 *мл* воды;

б) 0,05 *г* индикатора растворяют в смеси 98 *мл* воды с 2,0 *мл* 0,1 *N* раствора NaOH.

Бромтимоловый синий (бромтимолблау; дибромфенилсульфофталеин) — почти бесцветный, слегка розоватый кристаллический порошок. Нерастворим в воде; растворим в этаноле с буроватым окрашиванием, в разбавленных растворах щелочей — с синим окрашиванием,

Область перехода pH 6,0—7,6. Переход окраски от желтой к синей.

0,1 *г* индикатора растворяют в 20 *мл* этанола и разбавляют 80 *мл* воды.

Розоловая кислота (аурин или кораллин) — красновато-коричневые кусочки с зеленоватым металлическим блеском или красный порошок. Нерастворим в воде, эфире, бензоле; растворим в этаноле с оранжевым окрашиванием.

Область перехода pH 6,2—8,0. Переход окраски от янтарно-желтой к красной.

0,5 *г* индикатора растворяют в 50 *мл* этанола и разбавляют 50 *мл* воды.

Нейтральный красный (нейтральрот; диметилдиаминофеназинхлорид) — темно-зеленый кристаллический порошок. Растворим в воде с красным окрашиванием, в этаноле — с желтым окрашиванием.

Область перехода pH 6,8—8,0. Переход окраски от красной к желто-коричневой.

0,1 *г* индикатора растворяют в 60 *мл* этанола и разбавляют 40 *мл* воды.

Феноловый красный (фенолрот; фенолсульфофталеин) — мелкий темно-красный кристаллический порошок. Мало растворим в воде; растворим в ацетоне, этаноле, а также в щелочных растворах с красным окрашиванием.

Область перехода pH 6,8—8,4. Переход окраски от желтой к красной.

а) 0,1 *г* индикатора растворяют в 20 *мл* этанола и разбавляют 80 *мл* воды,

б) 0,1 *г* растворяют в воде с добавлением 3 *мл* 0,1 *N* раствора NaOH.

Бриллиантовый желтый (бриллиантгельб) — светло-коричневый порошок. Растворим в воде с желтым окрашиванием.

Область перехода pH 7,0—9,4. Переход от желтой к красно-бурой.

0,1 *г* индикатора растворяют в 100 *мл* воды.

Крезоловый красный (крезолрот) — темно-красный мелкокристаллический порошок. Мало растворим в воде и этаноле, нерастворим в ацетоне и бензоле растворим в растворах щелочей с красно-фиолетовым окрашиванием.

Области перехода pH 1,9—3,1 и 7,2—8,8. Переход окраски от оранжевой к желтой в интервале pH 1,9—3,1; от желтой к малиново-красной в интервале pH 7,2—8,8.

а) 0,1 *г* индикатора растворяют в 20 *мл* этанола и разбавляют 80 *мл* воды,

б) 0,1 *г* индикатора растворяют в воде с добавлением 2,8 *мл* 0,1 *N* раствора NaOH (5,6 *мл* 0,05 *N* раствора NaOH).

α-Нафтолфталеин — бледно-красный или серовато-зеленый кристаллический порошок. Нерастворим в воде; растворим в этаноле, эфире и ледяной уксусной кислоте.

Область перехода pH 7,4—8,6. Переход окраски от желторозовой к сине-зеленой.

0,1 или 1,0 *г* индикатора растворяют в 50 *мл* этанола и разбавляют 50 *мл* воды.

Тропеолин 000 (оранж II; сульфаниловокислый-азо-α-нафтол) — коричнево-красный порошок. Растворим в воде и этаноле с оранжево-красным окрашиванием.

Области перехода pH 7,4—8,6 и 10,3—12,0. Переход окраски от оранжевой к желтой в интервале pH 7,4—8,6; от желтой к красной в интервале pH 10,3—12,0.

0,1 *г* индикатора растворяют в 100 *мл* воды.

Ксиленоловый синий (*п*-ксиленолсульфофталеин) — темно-красный или коричнево-зеленый кристаллический порошок. Мало растворим в этаноле; растворим в разбавленных растворах щелочей с синим окрашиванием.

Области перехода pH 0,6—2,8 и 8,0—9,6. Переход окраски от пурпурной к янтарной в интервале pH 0,6—2,8; от янтарной (желтой) к сине-фиолетовой в итервале pH 8,0—9,6.

а) 0,05 *г* растворяют в 20 *мл* этанола и разбавляют 80 *мл* воды,

б) 0,05 *г* растворяют в 100 *мл* воды с добавлением 5,3 *мл* 0,05 *N* раствора NaOH.

о-Крезолфталеин (крезолфталеин) — белый или бледно-кремовый мелкокристаллический порошок. Мало растворим в воде, лучше — в горячей; хорошо растворим в этаноле, эфире и ледяной уксусной кислоте; растворим также в разбавленных растворах щелочей с фиолетовым окрашиванием.

Область перехода pH 8,2—9,8. Переход окраски от бесцветной к красной.

0,2 *г* растворяют в 90 *мл* этанола и добавляют 10 *мл* воды.

Фенолфталеин — белый или слегка желтоватый мелкокристаллический порошок. Растворимость фенолфталеина в воде 0,2 *г* при 20° С, в этаноле — 20 *г*, в эфире — 5,9 *г*. Растворим в растворах щелочей и карбонатах щелочных металлов с малиновым окрашиванием.

Область перехода pH 8,2—10,0. Переход окраски от бесцветной к розовой (красной).

1 *г* фенолфталеина растворяют в 70 *мл* этанола и добавляют 30 *мл* воды.

Тимолфталеин — белый мелкокристаллический порошок. Нерастворим в воде; растворим в этаноле, ацетоне и серной кислоте, а также в растворах щелочей с синим окрашиванием.

Область перехода pH 9,4—10,6. Переход окраски от бесцветной к синей.

0,1 *г* индикатора растворяют в 100 *мл* этанола.

Ализариновый желтый Р (ализарингельб, *п*-нитроанилиназосалицилат натрия) — желтый порошок. Растворим в воде с коричнево-желтым окрашиванием.

Область перехода pH 10,0—12,0. Переход окраски от желтой к красно-оранжевой.

0,1 *г* индикатора растворяют в 100 *мл* воды.

Тропеолин 0 (натриевая соль сульфаниловокислого азорезорцина) — коричневый порошок. Растворим в воде и этаноле, образуя оранжево-желтые растворы. Растворимость тропеолина 0 в воде; 0,4 *г* при 23° С, 20 *г* при 100° С.

Область перехода pH 11,0—13,0. Переход окраски от желтой к оранжевой.

0,1 *г* индикатора растворяют в 100 *мл* воды.

Индигокармин (индигодисульфонат Na или K) — синий мелкокристаллический порошок. Мало растворим с воде с образованием темно-синих растворов; нерастворим в этаноле.

Область перехода pH 11,6—14,0. Переход окраски от синей к желтой.

0,25 *г* индикатора растворяют в 50 *мл* этанола и разбавляют 50 *мл* воды.

Применяют так же, как окислительно-восстановительный индикатор (в броматометрии и при титровании окисным железом двухвалентного олова). $E_0 = -0,296$ *в* при pH 0.

На стр. 224 приводится сводная таблица кислотно-щелочных индикаторов (табл. 28) в порядке возрастания pH.

Таблица 28

Кислотно-щелочные индикаторы

Индикатор	Интервал перехода pH	Изменение окраски
Малахитовый зеленый	0,13—2,0	Желтая — зеленовато-голубая
Метиловый фиолетовый	0,13—3,2	Желтая — фиолетовая
Пентаметокси красный	1,2—3,4	Красно-фиолетовая — бесцветная
м-Крезоловый пурпуровый . .	1,2—2,8	Розовато-красная — желтая
Тимоловый синий	1,2—2,8	Красная — желтая
Метаниловый желтый	1,2—2,4	» »
Тропеолин 00	1,4—3,2	» »
Универсальный индикатор ЗИВ-1	2—10	
β-Динитрофенол	2,4—4,0	Бесцветная — желтая
α-Динитрофенол	2,4—4,4	» »
Гексаметокси красный	2,8—5,0	Розово-красная — бесцветная
Диметиловый желтый	2,9—4,0	Красная — желтая
Метиловый оранжевый	3,0—4,4	» »
Бромфеноловый синий	3,0—4,6	Желтая — синяя
Конго красный	3,0—5,2	Сине-фиолетовая — красная
Ализариновый красный С . . .	3,7—5,2	Желтая — фиолетовая
Бромкрезоловый зеленый (синий)	3,8—5,4	Желтая — голубая
Нафтиловый красный	4,0—5,0	Красная — оранжевая
γ-Динитрофенол	4,0—5,8	Бесцветная — желтая
Лакмоид	4,0—6,4	Розовая — синяя
Метиловый красный	4,2—6,2	Красная — желтая
Иодэозин	4,5—6,5	Бесцветная — красная
Пропиловый красный	4,6—6,6	Красная — желтая
Хлорфеноловый красный . . .	5,0—6,6	Желтая — красно-фиолетовая
п-Нитрофенол	5,0—7,0	Бесцветная — желтая
Бромкрезоловый пурпуровый	5,2—6,8	Желтая — пурпуровая
Бромфеноловый красный . . .	5,2—7,0	Желтая — красная
Ализарин	5,9—6,9	Желтая — темно-розовая
Бромтимоловый синий	6,0—7,6	Желтая — синяя
Розоловая кислота	6,2—8,0	Желтая — красная
Нитразиновый желтый (дельта)	6,2—7,6	Желтая — синяя
Нейтральный красный	6,8—8,0	Красная — желтая
м-Нитрофенол	6,8—8,6	Бесцветная — желтая
Феноловый красный	6,8—8,4	Желтая — красная
Бриллиантовый желтый . . .	7,0—9,4	Желтая — красно-бурая
Крезоловый красный	7,2—8,8	Желтая — малиново-красная
Этил-бис-(2,4-динитрофенил)-ацетат	7,4—9,0	Бесцветная — синяя

Индикатор	Интервал перехода pH	Изменение окраски
м-Крезоловый пурпуровый . .	7,4—9,0	Желтая — фиолетовая
α-Нафтолфталеин	7,4—8,6	Слабо-желто-розовая — зеленовато-синяя
Тропеолин 000	7,4—8,6	Оранжевая — желтая
Ксиленоловый синий	8,0—9,6	Желтая — синяя
Тимоловый синий	8,0—9,6	» »
о-Крезолфталеин	8,2—9,8	Бесцветная — красная
Фенолфталеин	8,2—10,0	» »
Тимолфталеин	9,4—10,6	Бесцветная — синяя
Ализариновый желтый Р . . .	10,0—12,0	Бледно-желтая — красно-оранжевая
Ализариновый желтый ЖЖ . .	10,0—12,0	Бледно-лимонно-желтая — коричнево-желтая
Ализарин	10,1—12,1	Темно-розовая — фиолетовая
Тропеолин 0	11,0—13,0	Желтая — оранжевая
Малахитовый зеленый	11,6—13,6	Зеленовато-голубая — бесцветная
Индигокармин	11,6—14,0	Синяя — желтая
1,3,5-Тринитробензол	12,2—14,0	Бесцветная — оранжевая

Растворы кислот

Соляная кислота

HCl **Мол. вес 36,461**

Готовят обычно 0,1 *N* растворы. Сначала приготовляют раствор приблизительной концентрации, а затем устанавливают его титр. Грамм-эквивалент соляной кислоты $Э_{HCl} = 36{,}461$ *г*. Следовательно, в 1 *л* 0,1 *N* раствора должно содержаться 3,6461 *г* HCl. Исходя из концентрированной соляной кислоты (пл. 1,815), содержащей 37,3%, имеем:

$$100 : 37{,}3 = x : 3{,}6465,$$

$$x = \frac{3{,}6465 \cdot 100}{37{,}3} = 9{,}776\ г,$$

т. е. для приготовления 1 *л* 0,1 *N* раствора соляной кислоты требуется: 9,776 : 1,185 = 8,25 *мл* кислоты пл. 1,185.

В мерную колбу наливают примерно до половины воды, затем из бюретки отмеривают 8,25 *мл* концентрированной соляной кислоты и разбавляют водой до 1 *л*. Соляную кислоту можно отмерить мерным цилиндром, при этом берут 8 или 8,5 *мл*.

Для приготовления титрованного 0,1 N раствора соляной кислоты по точной навеске сначала получают перегонкой азеотропную смесь, которая при данном атмосферном давлении имеет строго определенный состав. Например, при давлении 730 *мм* рт. ст. она содержит 20,293% HCl, при 740 *мм* — 20,269% HCl, при 750 *мм* — 20,245% HCl, при 760 *мм* — 20,221% HCl, при 770 *мм* — 20,197% HCl, при 780 *мм* — 20,173%.

Для приготовления такой кислоты в перегонную колбу помещают разбавленную 1 : 1 соляную кислоту и отгоняют ее на $^3/_4$ первоначального объема. Затем отдельно собирают 10—15% погона, который представляет собой азеотропную смесь. В соответствии с атмосферным давлением определяют ее состав и в бюксе отвешивают необходимое ее количество.

Пример. Давление по барометру во время перегонки было 766 *мм*. Находим состав азеотропной смеси интерполяцией; при возрастании давления от 760 до 770 *мм* содержание HCl в азеотропной смеси уменьшается на: 20,221—20,197 = 0,024%, при возрастании давления на 1 *мм* — на 0,0024%, а на 6 *мм* — 0,0024·6 = = 0,0144%, следовательно, состав смеси будет 20,221—0,0144 = = 20,2066 (или 20,207%). Для приготовления 0,1 N раствора HCl такой кислоты потребуется:

$$100 : 20,207 = x : 3,6461,$$

$$x = \frac{100 \cdot 3,6461}{20,207} = 18,044 \text{ г}.$$

Отвесив 18,044 *г* перегнанной соляной кислоты и разбавив в литровой мерной колбе до метки, получают точно 0,1 N раствор соляной кислоты.

Полученную перегонкой соляную кислоту (азеотропную смесь) сохраняют в склянке с притертой пробкой. Концентрация ее не меняется при хранении длительное время.

Серная кислота

H_2SO_4 Мол. вес 98,08; Э = 49,04

Титрованные растворы готовят из разбавленной 1 : 2 или 1 : 5 серной кислоты, измерив ее плотность и определив процентную концентрацию.

Для приготовления 1 *л* 0,1 N раствора серной кислоты необходимо 16,8 *мл* кислоты пл. 1,18 (разбавленной 1 : 5) или 8,1 *мл* кислоты пл. 1,35 (разбавленной 1 : 2), или 2,8 *мл* серной кислоты пл. 1,84 разбавить в литровой мерной колбе водой до метки.

Титрованный раствор H_2SO_4 можно приготовить по ее точной навеске[1]. Для этого готовят 32—39%-ный раствор H_2SO_4, устойчивый при обычных условиях. 360 *мл* концентрированной H_2SO_4 (пл. 1,84) вливают при постоянном перемешивании в 1 *л* воды. Дают раствору остыть до 20° С, находят его плотность и вычисляют процентное содержание H_2SO_4 по формуле

$$P = 343,61 \cdot \lg A + 0,1875,$$

где P — процентное содержание H_2SO_4 в растворе;
A — плотность раствора.

Чтобы приготовить из такой кислоты точно 0,1 N раствор H_2SO_4, вычисляют навеску кислоты по формуле

$$w = \frac{490,4}{P}.$$

Отвесив необходимое количество кислоты в весовой бюретке в мерную колбу, доводят раствор водой до метки. Нормальность полученного раствора вычисляют по формуле

$$N = \frac{P \cdot w}{490,4}.$$

[1] Anal. Chim. Acta, 11, 501 (1954).

Азотная кислота

HNO_3 Мол. вес = 63,01; Э = 63,01

Титрованные растворы готовят из предварительно разбавленной 1 : 1 азотной кислоты после измерения ее плотности и определения процентной концентрации. Для приготовления 1 *л* 0,1 N раствора азотной кислоты требуется 16,2 *мл* азотной кислоты пл. 1,20, или 13,3 *мл* пл. 1,24, или 6,9 *мл* пл. 1,40 разбавить в мерной колбе водой до 1 *л*.

Можно готовить 0,1 N растворы из перегнанной азотной кислоты, ее потребуется 6,5 *мл* на 1 *л*.

Стандартизация растворов кислот

Нормальность растворов соляной, серной и азотной кислот устанавливают по тетраборату натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, карбонату натрия Na_2CO_3, окиси ртути HgO, иодату калия KJO_3 и оксалату натрия $Na_2C_2O_4$.

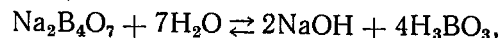
Кроме того, нормальность растворов этих кислот устанавливают по титрованным растворам щелочей, а также весовым методом (осаждением ионов Cl^- и SO_4^{2-}).

а) Стандартизация по тетраборату натрия.

Натрий тетраборнокислый $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бура, тетраборат натрия, мол. вес 381,37) — твердые белые призматические кристаллы. Пл. 1,72. Растворимость в 100 *мл* воды: 21,6 *г* при 50° С; 5 *г* при 20° С. Хорошо растворяется также в глицерине; мало растворим в этаноле. Негигроскопичен.

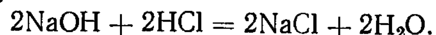
При нагревании до 38° С не изменяется; при 108° С теряет около половины кристаллизационной воды; при 172° С быстро теряет воду. Полностью обезвоживается при 500—525° С. Имеющиеся в продаже препараты не соответствуют формуле $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ из-за выветривания.

Существует два кристаллогидрата — $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ и $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Чтобы получить 10-водный кристаллогидрат при перекристаллизации, насыщенный раствор тетрабората натрия не следует нагревать выше 70° С. Тетраборат натрия в растворе гидролизуется с образованием щелочи:



$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightleftarrows 2NaOH + 4H_3BO_3,$$

которая и титруется кислотой:



$$2NaOH + 2HCl = 2NaCl + 2H_2O.$$

Поскольку ионы гидроксила связываются ионами водорода, то реакция гидролиза протекает до конца. Суммарно реакция протекает по уравнению



$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 4H_3BO_3 + 2NaCl.$$

Грамм-эквивалент тетрабората натрия

$$Э = \frac{M}{2} = \frac{381,37}{2} = 190,68.$$

Перекристаллизация тетрабората натрия. Для перекристаллизации растворяют 140—150 *г* тетрабората натрия в 300 *мл* воды при нагревании не выше 60° С. Раствор фильтруют через складчатый фильтр в фарфоровую чашку, охлаждаемую льдом. Фильтрат помешивают стеклянной палочкой, выделившиеся кристаллы отфильтровывают отсасыванием, промывают небольшим количеством холодной воды и повторяют перекристаллизацию. Полученные кристаллы высушивают на воздухе 2—3 дня. Состав их отвечает формуле $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Для определения содержания воды 0,5—0,6 *г* полученного препарата нагревают в платиновой чашке (тигле) сначала на водяной, затем на песчаной бане при 200° С и, наконец, в муфеле при 700—800° С. Потеря в весе за счет кристаллизационной воды должна составлять 47,23%.

Тетраборат натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ можно сохранять длительное время в эксикаторе, на дне которого находится фарфоровая чашка с насыщенным раствором $NaBr \cdot 2H_2O$ вместе с твердой солью. Такой раствор будет иметь при 20° С относительную упругость пара — 0,59 (0,57 при 25°). Бура же устойчива при 20° С в границах относительной влажности от 0,39 до 0,99. Если твердый $NaBr \cdot 2H_2O$, поглотив влагу, перейдет в раствор, то фарфоровую чашку с раствором помещают на водяную баню и упаривают до выделения достаточного количества кристаллов $NaBr \cdot 2H_2O$. Охладив чашку, ее снова ставят в эксикатор. Такое приспособление, в котором сохраняется постоянная влажность воздуха, называется гидростатом.

Титрование. Для установки титра 0,1 *N* раствора кислоты берут три-четыре навески по 0,5 *г* перекристаллизованного тетрабората натрия в конические колбы и растворяют каждую в 50 *мл* воды при слабом подогревании. Добавляют две-три капли раствора метилового красного или метилового оранжевого. Раствор приобретает желтую окраску. Титруют 0,1 *N* раствором кислоты до появления оранжевого (с метиловым красным) или розового (с метиловым оранжевым) окрашивания.

Нормальность 0,1 *N* кислоты можно установить также по титрованному 0,1 *N* раствору тетрабората натрия. Для этого отвешивают точную навеску (19,07 *г* на 1 *л* или 4,768 *г* на 250 *мл* раствора) перекристаллизованного тетрабората натрия и переводят его в мерную колбу. Воронку и стекло, на котором производилось взвешивание, смывают из промывалки струей горячей воды в колбу, которую затем наполняют горячей водой на $^2/_3$ объема. Взбалтывая колбу круговым движением, растворяют навеску, после чего охлаждают колбу до комнатной температуры, разбавляют раствор водой до метки и перемешивают.

Для установки нормальности кислоты отбирают пипеткой 25,0 *мл* раствора тетрабората натрия, добавляют две-три капли раствора индикатора (метилового красного или метилового оранжевого) и титруют раствором кислоты, как указано выше.

Рекомендуется титрование со «свидетелем». Для приготовления «свидетеля» в колбу наливают мензуркой 50 *мл* воды, две капли индикатора и одну каплю раствора кислоты из бюретки, чтобы получилось очень слабое, но заметное оранжевое или розовое окрашивание.

Титрование проводят до появления такой же интенсивности окраски, как у «свидетеля». Колбы при титровании для облегчения сравнения ставят на лист белой бумаги.

Готовят «свидетель» и по другому. В колбу наливают немного раствора тетрабората натрия, добавляют воду до 50 *мл* и две-три капли индикатора. При титровании наблюдают появление отличия окраски титруемого раствора (оранжевого) от окраски свидетеля (желтого).

Расчет результатов титрования ведут, как обычно. Если навеска тетрабората натрия 0,4916 *г*, расход 0,1 *N* раствора H_2SO_4 27,65 *мл*, то нормальность раствора H_2SO_4

$$N_{H_2SO_4} = \frac{0,4916 \cdot 1000}{190,68 \cdot 27,65} = 0,09324.$$

Нормальность определяют по нескольким навескам и берут среднее значение. При титровании 0,1 *N* раствора тетрабората натрия, приготовленного по точной навеске, расчет ведут по формуле

$$v \cdot N = v_1 \cdot N_1.$$

Например, навеска тетрабората натрия 4,8024 *г* растворена в мерной колбе емк. 250 *мл* и доведена водой до метки. На 25,0 *мл* этого раствора расходуется (в среднем) 25,85 *мл* раствора H_2SO_4.

Нормальность раствора тетрабората натрия

$$N_{Na_2B_4O_7} = \frac{4,8024 \cdot 1000}{190,68 \cdot 250} = 0,1007.$$

Нормальность раствора H_2SO_4:

$$N_{H_2SO_4} = \frac{25,0 \cdot 0,1007}{25,85} = 0,09739.$$

б) Стандартизация по карбонату натрия.

Для установки нормальности приготовляют безводный препарат карбоната натрия (х. ч.), прокаливая кристаллогидрат (х. ч.) в платиновой чашке при 270—300° С до постоянного веса. При этом кристаллы сначала мутнеют, а затем рассыпаются в белый порошок.

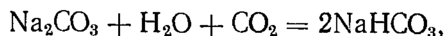
Лучше получать карбонат натрия из бикарбоната натрия (х. ч.), прокаливая его в платиновом тигле или чашке при 270—300° С в течение часа в муфельной печи до постоянного веса:



$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Прокаливание можно проводить и на песчаной бане, при этом тигель помещают в песок до уровня бикарбоната в тигле, а термометр — рядом с тиглем. При нагревании бикарбонат перемешивают платиновой проволочкой или шпателем. Тигель охлаждают в эксикаторе. Если в лаборатории имеется безводный карбонат натрия (х. ч.) и его не требуется подвергать очистке, то все же необходимо выдержать его при 270—300° С в течение 1 часа.

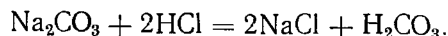
Карбонат натрия (ч. или ч. д. а.) подвергают очистке следующим образом. Готовят насыщенный раствор карбоната натрия при комнатной температуре. Полученный раствор фильтруют и пропускают через него медленный ток очищенного CO_2. При этом выпадает белый осадок бикарбоната натрия:



$$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2NaHCO_3,$$

так как образующийся бикарбонат сравнительно мало растворим в воде, особенно при низких температурах. Охлаждение ледяной водой, встряхивание или размешивание раствора ускоряют реакцию. После 2 час. пропускания тока CO_2 осаждение считают законченным. Выпавший осадок отфильтровывают с отсасыванием на стеклянном фильтрующем тигле при помощи водоструйного насоса, промывают холодной водой, высушивают в сушильном шкафу (при 105° С) и прокаливают при 270—300° С в платиновом тигле до постоянного веса, как описано выше.

Кислота взаимодействует с карбонатом по уравнению

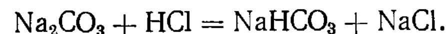


$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2CO_3.$$

Следовательно, грамм-эквивалент карбоната натрия

$$Э_{Na_2CO_3} = \frac{M}{2} = \frac{105,99}{2} = 52,995\ г.$$

Карбонат натрия титруют раствором кислоты в присутствии метилового оранжевого. Титрование с фенолфталеином ведет к оттитровыванию только половины карбоната по уравнению



$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl.$$

Титрование. 0,12—0,15 *г* карбоната натрия помещают в колбу для титрования и растворяют в 30—50 *мл* воды, добавляют две-три капли индикатора метилового оранжевого и титруют раствором кислоты до появления оранжево-красноватой окраски. Обычно титруют несколько навесок и находят среднее значение нормальности.

При точных определениях сначала титруют до слабо-красноватого окрашивания, затем раствор кипятят 1—2 мин. для удаления CO_2, охлаждают и окончательно дотитровывают по каплям до изменения окраски раствора из желтой в оранжевую.

Рекомендуется также следующий способ титрования: сначала титруют навеску карбоната натрия в присутствии фенолфталеина до обесцвечивания раствора, затем добавляют несколько капель раствора бромкреозолового зеленого и продолжают титровать до начала перехода синей окраски в зеленую. Затем раствор кипятят 1—2 мин. для удаления CO_2, причем окраска переходит сначала в синюю, а затем в фиолетовую. При охлаждении раствор дотитровывают до зеленой окраски.

Можно устанавливать нормальность раствора кислоты по 0,1 *N* раствору карбоната натрия. Для этого 5,2995 *г* карбоната растворяют в воде и разбавляют до 1 *л* в мерной колбе. Титруют 25,0 *мл* 0,1 *N* раствора карбоната кислотой в присутствии метилового оранжевого.

Прокаливание карбоната, вследствие его гигроскопичности, приходится производить всякий раз перед взятием навески. При этом необходимо, чтобы нагревание производилось не выше 300° С, так как при более высокой температуре начинается частичное разложение карбоната.

Нормальность раствора вычисляют по формуле

$$N = \frac{n \cdot 1000}{52,995 \cdot v},$$

где N — искомая нормальность раствора кислоты;
n — навеска карбоната натрия, *г*;
52,995 — грамм-эквивалент карбоната натрия;
v — объем раствора кислоты, пошедший на титрование навески, *мл*.

Если, например, на 0,1386 *г* Na_2CO_3 пошло 25,25 *мл* раствора кислоты, то нормальность

$$N = \frac{0,1386 \cdot 1000}{52,995 \cdot 25,25} = 0,1036 \ .$$

в) Стандартизация по оксалату натрия.

0,15—0,20 *г* оксалата натрия (х. ч.) помещают в платиновый тигель с крышкой и прокаливают 10 мин. при 330—350° С. При этом оксалат натрия превращается в карбонат:



$$(COONa)_2 = Na_2CO_3 + CO.$$

Крышку тигля немного приоткрывают и, усилив нагревание, доводят карбонат до плавления (т. пл. 852° С), после чего тигель охлаждают и помещают его в стакан с водой для растворения образовавшегося карбоната. Удалив из стакана тигель и хорошо обмыв его внутри и снаружи водой из промывалки, к полученному раствору добавляют две-три капли метилового оранжевого, и титруют, как указано на стр. 231.

Величины грамм-эквивалентов различных веществ в ацидиметрии и алкалиметрии указаны в табл. 29 и 30.

Таблица 29

Грамм-эквиваленты (*Э*) определяемых веществ в ацидиметрии

Определяемое вещество	*Э*	lg *Э*	Определяемое вещество	*Э*	lg *Э*
$BaCO_3$	98,68	99425	5,55 N (желатин)	77,74	89066
$Ba(OH)_2$	85,68	93288	6,25 N («белок»)	87,55	94226
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	157,74	19794	6,37 N («казеин»)	89,23	95052
CO_2	22,00	34253	NH_3	17,03	23126
CO_3^{2-}	30,00	47720	NH_4^+	18,04	25624
$CaCO_3$	50,05	69937	NH_4Cl	53,49	72829
CaO	28,04	44778	NH_4NO_3	80,04	90333
$Ca(OH)_2$	37,05	56877	NH_4OH	35,05	54466
$Ca(HCO_3)_2$	81,06	90881	$(NH_4)_2SO_4$	66,07	82002
K_2CO_3 (с метиловым оранжевым)	69,10	83951	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	190,68	28030
K_2CO_3 (с фенолфталеином)	138,21	14054	Na_2CO_3 (с метиловым оранжевым)	53,00	72425
$KHCO_3$	100,12	00051	Na_2CO_3 (с фенолфталеином)	105,99	02528
KOH	56,11	74902	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (с метиловым оранжевым)	143,07	15555
Li_2CO_3 (с метиловым оранжевым)	36,94	56756	$NaHCO_3$	84,01	92433
Li_2CO_3 (с фенолфталеином)	73,89	86860	Na_2O	30,99	49123
$MgCO_3$	42,16	62495	$NaOH$	40,00	60205
MgO	20,16	30449	P (титрование фосфорно-молибдатного осадка)	13,47	12927
N (по Кьельдалю)	14,01	14638			

Таблица 30

Грамм-эквиваленты (*Э*) различных веществ в алкалиметрии

Определяемое вещество	*Э*	lg *Э*	Определяемое вещество	*Э*	lg *Э*
Al	8,994	95395	HJO_3	175,91	24529
Al_2O_3	16,99	23027	HJO_4	191,91	28309
B (титрованием H_3BO_3 с фенолфталеином в присутствии маннита)	10,81	03383	H_3PO_4 (с метиловым оранжевым)	97,99	99123
			H_3PO_4 (с фенолфталеином)	49,00	69020
B_2O_3	34,82	54183	P_2O_5 (с метиловым оранжевым)	70,97	85107
H_3BO_3	61,83	79121			
HBr	80,92	90808	P_2O_5 (с фенолфталеином)	35,49	55011
HCOOH (муравьиная)	46,03	66301	H_2SO_4	49,04	69056
CH_3COOH	60,05	77854	SO_3	40,03	60239
CH_3COO^-	59,05	77119	SO_4^{2-}	48,03	68151
$(COOH)_2$	45,02	65340	H_2SO_3 (с метиловым оранжевым)	41,04	61321
$(COOH)_2 \cdot 2H_2O$	63,03	79959	H_2SiF_6 (по Сальбону и Хинрихсену)	24,02	38057
C_6H_5COOH (бензойная)	122,12	08679			
$CH_2COOH \cdot CH_2COOH$ (янтарная)	59,04	77118	H_2SiF_6 (по Тредвелу)	72,05	85765
$H_2C_4H_4O_6$ (винная)	75,04	87529	$KHC_4H_4O_6$ (битартрат)	188,18	27458
$H_3C_6H_5O_7$ (лимонная)	64,04	80647	$KHC_8H_4O_4$ (бифталат)	204,23	31012
$H_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$	70,05	84540	$KH(JO_3)_2$	389,91	59096
HCl	36,46	56188	Na [титрование осадка $NaZn(UO_2)_3 \cdot (CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$ с фенолфталеином]	22,99	36154
H_2F_2	20,00	30103			
HJ	127,91	10690	$SnCl_4$ (с метиловым оранжевым)	65,13	81379
HNO_3	63,01	79942			

Растворы щелочей

Едкий натр

NaOH **Мол. вес = 39,997; *Э* = 39,997**

Для приготовления концентрированного раствора растворяют навеску едкого натра в равном по весу количестве воды в фарфоровом стакане, при перемешивании. После охлаждения раствор переливают в склянку или цилиндр, закрывают резиновой пробкой и оставляют стоять 10—12 дней. За это время раствор светлеет, так как примесь карбоната натрия осядет на дно. Прозрачный раствор осторожно сливают с осадка сифоном, измеряют плотность раствора при помощи ареометра и по таблице находят процентную концентрацию NaOH (см. стр. 25).

Осадок карбоната можно отделить также центрифугированием за 30—40 мин.

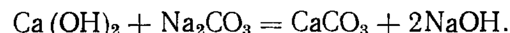
Для приготовления 0,1 *N* раствора щелочи берут столько концентрированного раствора, чтобы в нем содержалось 4,0 *г* NaOH и разбавляют водой до 1 *л*.

Для приготовления раствора пользуются химически чистым препаратом щелочи. Навеску щелочи берут несколько большей, чем требуется по расчету (процентов на 30—40). Взвешивание производят на техно-химических весах, отбирая свежие кусочки. Если кусочки покрыты чешуйчатым налетом, то их предварительно очищают. Навеску помещают в фарфоровый стакан и дважды быстро споласкивают ее для удаления карбоната водой. Сполоснутые кусочки щелочи растворяют в небольшом количестве воды, переливают в склянку, предназначенную для хранения раствора щелочи, и разбавляют до необходимого объема прокипяченной и охлажденной дистиллированной водой.

Растворы щелочей концентрации 0,05—0,02 *N* готовят разбавлением 0,1 *N* растворов свежепрокипяченной дистиллированной водой. Установку нормальности их производят чаще всего по титрованным растворам кислот соответствующей концентрации.

Раствор щелочи можно очистить от карбоната осаждением хлоридом бария. Для приготовления 1 *л* 0,1 *N* раствора NaOH отвешивают 5 *г* щелочи и растворяют в 300 *мл* воды. Затем раствор нагревают и добавляют 20 *мм* 0,5 *N* раствора хлорида бария. Осадку карбоната бария дают осесть, прозрачный раствор сливают в литровую мерную колбу и разбавляют водой, не содержащей CO_2, до метки.

Растворы щелочи очищают также добавлением гидроокиси кальция. К приблизительно 1 *N* раствору NaOH прибавляют гидроокись кальция или свежепрокаленную окись кальция:



$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaOH.$$

Избыток гидроокиси кальция и карбонат кальция вследствие малой растворимости выпадают в осадок. Для приготовления 0,1 *N* раствора отбирают 100 *мл* прозрачного раствора щелочи и разбавляют водой до 1 *л*.

Свободную от карбоната щелочь получают из металлического натрия растворением его в безводном этиловом спирте, при этом получается алкоголят натрия. Затем медленно, небольшими порциями, добавляют прокипяченную дистиллированную воду, при этом, вследствие гидролиза, образуется гидроокись натрия и этиловый спирт. Выпариванием спирт отгоняют, а раствор щелочи разбавляют до необходимой концентрации водой, не содержащей CO_2.

Растворы щелочей очень сильно поглощают CO_2 из воздуха, изменяя свой титр. Поэтому растворы щелочи хранят в герметически закрытых склянках. Титрованные растворы щелочи защищают от действия CO_2 воздуха пробкой с хлоркальциевой трубкой, заполненной натронной известью, а бюретку присоединяют к бутыли при помощи сифона.

Едкое кали

KOH **Мол. вес = 56,109; Э = 56,109**

Около 6—8 *г* кускового едкого кали смывают с поверхности 2—3 раза небольшими порциями воды, затем растворяют в воде и разбавляют до 1 *л*. Можно готовить также из концентрированного и отстоявшегося раствора щелочи. При этом берут его столько, чтобы в нем содержалось 5,6 *г* KOH.

Для приготовления раствора KOH, не содержащего карбонатов, к 1 *л* приблизительно 1,1 *N* раствора прибавляют 50—80 *мл* известкового молока и перемешивают 1 час. Дают осадку отстояться в течение нескольких дней, затем прозрачный раствор сливают сифоном и разбавляют водой до 0,1 *N* концентрации. Раствор защищают от действия CO_2 воздуха хлоркальциевой трубкой с натронной известью.

Раствор KOH[1] (а также NaOH) очищают от карбонат-ионов обработкой избытком $Ba(OH)_2$. Ион CO_3^{2-} дает осадок $BaCO_3$. Для освобождения от ионов Ba^{2+} раствор пропускают через колонку с ионитом цеокарб 225 в K^+-форме. Осадок $BaCO_3$ отфильтровывают через воронку с пористой пластинкой, помещенную на входе в колонку. Раствор из колонки собирают в склянку из щелоче-устойчивого стекла, закрытую резиновой пробкой с двумя стеклянными трубками. Одну трубку (доходящую до дна) соединяют с колонкой при помощи полиэтиленовой трубки, вторую (короткую) трубку присоединяют к водоструйному насосу.

Колонку регенерируют обработкой сначала раствором HCl (для растворения $BaCO_3$), а затем — раствором KNO_3.

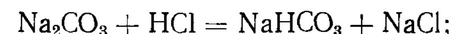
Стандартизация растворов KOH производится так же, как и NaOH. Очень удобно устанавливать нормальность по 0,1 *N* раствору соляной кислоты, приготовленному из фиксанала.

Стандартизация растворов щелочей

а) Стандартизация по титрованному раствору соляной или серной кислоты.

25,0 *мл* раствора кислоты помещают в колбу для титрования, прибавляют одну каплю раствора метилового оранжевого и титруют раствором щелочи до перехода розового окрашивания сначала в оранжевое, а затем в желтое.

Различают титр щелочи, установленный по метиловому оранжевому и по фенолфталеину. Разница зависит от количества карбоната, присутствующего в растворе щелочи. По фенолфталеину титруется вся щелочь и половина карбоната с образованием кислой соли:



$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl;$$

[1] D. M. G. Armstrong. Chem. and Ind., № 44, 1405 (1955).

по метиловому оранжевому титруется кислая соль до средней:



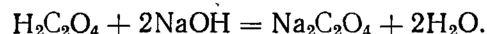
$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + CO_2 + H_2O.$$

При стандартизации раствора в присутствии фенолфталеина и метилового оранжевого отбирают 25,0 *мл* раствора щелочи, добавляют одну каплю раствора фенолфталеина и титруют раствором кислоты до обесцвечивания. Затем добавляют одну каплю раствора метилового оранжевого и титруют до появления розового окрашивания.

Нормальность рассчитывают как обычно (см. стр. 123).

б) Стандартизация по щавелевой кислоте.

Щавелевая кислота взаимодействует со щелочью по уравнению



$$H_2C_2O_4 + 2NaOH = Na_2C_2O_4 + 2H_2O.$$

Грамм-эквивалент щавелевой кислоты

$$Э_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = \frac{M}{2} = \frac{126,064}{2} = 63,032\ г.$$

Около 0,25 *г* свежеперекристаллизованной щавелевой кислоты растворяют в воде и титруют раствором щелочи в присутствии одной-двух капель фенолфталеина или тимолового синего.

Можно применять для стандартизации 0,1 *N* раствор щавелевой кислоты, приготовленный растворением точной навески в мерной колбе. Следует иметь в виду, что раствор щавелевой кислоты неустойчив в хранении.

в) Стандартизация по янтарной кислоте.

Янтарная кислота $HOOC.CH_2.CH_2.COOH$ (мол. вес 118,088; $Э = \frac{M}{2} = 59,044$) — белое кристаллическое вещество. Кристаллизационной воды не содержит и негигроскопична.

Растворимость янтарной кислоты в 100 *мл* воды: 6,8 *г* при 20° С; 121 *г* при 100° С.

П е р е к р и с т а л л и з а ц и я я н т а р н о й к и с л о т ы. Для перекристаллизации растворяют янтарную кислоту в горячей воде, раствор фильтруют и охлаждают при непрерывном перемешивании. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают с отсасыванием и сушат между листами фильтровальной бумаги. Чистоту перекристаллизованного препарата проверяют по температуре плавления (т. пл. 183,5—184,5° С). Препарат сушат при температуре 95—100° С до постоянного веса.

Т и т р о в а н и е. Около 0,25 *г* янтарной кислоты растворяют в воде, добавляют две-три капли фенолфталеина и титруют раствором щелочи до появления розового окрашивания, не исчезающего в течение 50—60 сек. Для устранения влияния CO_2 раствор кипятят и титруют горячим. Раствор янтарной кислоты неустойчив при хранении, поэтому титр щелочи обычно устанавливают по отдельным навескам.

г) Стандартизация по бензойной кислоте.

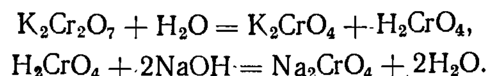
Бензойная кислота C_6H_5COOH (мол. вес = $Э$ = 122,123) — бесцветные блестящие шелковистые листочки или иглы. При температуре выше 100° С сублимируется. Кристаллизуется без воды, мало гигроскопична. Для удаления следов гигроскопической влаги кислоту сушат при 130° С (не выше!), при этом кислота плавится (т. пл. 122,5° С). При более высокой температуре кислота разлагается. Бензойная кислота мало растворима в воде: 0,21 *г* при 17,5° С; 2,2 *г* при 75° С; 5,9 *г* при 100° С. Растворима в абсолютном этаноле, эфире, хлороформе, бензоле, ацетоне и метиловом спирте.

Т и т р о в а н и е. Берут ~0,3 *г* бензойной кислоты, растворяют в этаноле, добавляют две капли фенолфталеина и титруют раствором щелочи до появления розового окрашивания. Этанол, применяемый для растворения бензойной кислоты, предварительно проверяют по фенолфталеину: если он имеет кислую реакцию, то его нейтрализуют раствором щелочи.

Нормальность и титр раствора вычисляют как указано на стр. 12 и 123.

д) Стандартизация по бихромату калия.

Стандартизация по бихромату калия основывается на следующих реакциях:



$$K_2Cr_2O_7 + H_2O = K_2CrO_4 + H_2CrO_4,$$
$$H_2CrO_4 + 2NaOH = Na_2CrO_4 + 2H_2O.$$

Грамм-эквивалент бихромата в этой реакции

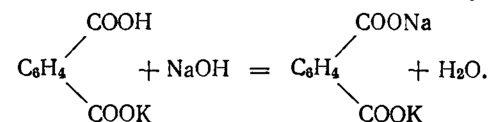
$$Э = \frac{M}{2} = \frac{292,19}{2} = 147,10\ г.$$

Бихромат калия после перекристаллизации высушивают при 150° С до постоянного веса. Титрование ведут в присутствии фенолфталеина, предварительно прокипятив раствор для удаления CO_2. При титровании оранжевая окраска раствора бихромата постепенно переходит в желтую, а затем появляется розовая окраска фенолфталеина.

Нормальность и титр раствора вычисляют как указано на стр. 12 и 123.

е) Стандартизация по другим веществам.

Бифталат калия при взаимодействии со щелочью образует среднюю соль:



$$C_6H_4\begin{matrix} COOH \\ COOK \end{matrix} + NaOH = C_6H_4\begin{matrix} COONa \\ COOK \end{matrix} + H_2O.$$

$Э = M = 204,23$. Бифталат калия получают из фталиевого ангидрида и карбоната калия. Он не содержит кристаллизационной воды

и негигроскопичен. Для удаления следов влаги соль перед употреблением сушат при 110—120° С до постоянного веса. Растворимость соли в 100 *мл*: 10 *г* на холоду. Титруют в присутствии фенолфталеина.

Для установки нормальности растворов щелочей применяют также бииодат калия $KH(JO_3)_2$, грамм-эквивалент которого $Э = M = 389,91$. Бииодат калия — бесцветное кристаллическое вещество, легко очищается перекристаллизацией. Чистоту контролируют иодометрически. Не содержит кристаллизационной воды и негигроскопичен. Водные растворы очень устойчивы и сохраняются без изменения длительное время. Применимы любые индикаторы, имеющие переход окраски при pH 4—10.

Едкий барий

(гидроокись бария)

$Ba(OH)_2$	Мол. вес 171,35; $Э = 85,68$
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	Мол. вес 315,48; $Э = 157,74$

Примерно 0,02 *N* раствор применяют при определении углерода в чугунах и сталях.

Для приготовления раствора 3,15 *г* гидроокиси бария (х. ч.) растворяют в 1 *л* свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воды и раствор сразу же фильтруют через бумажный фильтр. Раствор помещают в бутыль, закрываемую пробкой с хлоркальциевой трубкой, наполненной натронной известью. К этой же бутыли присоединяют микробюретку.

Раствор $Ba(OH)_2$ устанавливают по х. ч. янтарной или бензойной кислоте. Если 0,0590 *г* янтарной кислоты или 0,1221 *г* бензойной кислоты оттитровывается точно 30,0 *мл* раствора $Ba(OH)_2$, то титр раствора $Ba(OH)_2$ по углероду составляет 0,0002 *г/мл*.

Титр раствора $Ba(OH)_2$ по углероду устанавливают по стандартному образцу чугуна или стали, сжигая навеску в токе кислорода и пропуская газ через 20,0 *мл* раствора $Ba(OH)_2$ и оттитровывая затем избыток $Ba(OH)_2$ уксусной (серной или соляной) кислотой в присутствии фенолфталеина.

Титр раствора $Ba(OH)_2$ контролируют ежедневно перед началом работы.

Глава III

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Небольшие количества элементов определяют фотометрическими методами. Необходимые стандартные растворы готовят из металлов высокой чистоты, окислов металлов и солей. Соли при этом подвергают очистке. Они должны содержать кристаллизационную воду в строгом соответствии с формулой. Во всяком случае исходное вещество следует проверить на чистоту и содержание элемента в нем должно быть точно известно.

Приготовление стандартного раствора сводится к растворению точной навески вещества в определенном объеме растворителя. Титр стандартного раствора в случае необходимости проверяют соответствующим химическим методом.

Навеску для приготовления раствора рассчитывают по содержанию элемента в исходном веществе. Например, требуется приготовить 1 *л* раствора меди с титром 0,001 *г/мл*; исходное вещество для приготовления раствора — сульфат меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. В 1 *л* раствора должно содержаться: $0,001 \cdot 1000 = 1$ *г* меди (Cu^{2+}). $M_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = 249,68$; $A_{Cu} = 63,54$. Следовательно,

$$249,68 : 63,54 = x : 1,$$

откуда

$$x = \frac{249,68}{63,54} = 3,93 \text{ г}.$$

Таким образом, следует растворить 3,93 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 1 *л* воды.

Более разбавленные стандартные растворы готовят разбавлением запасных растворов в 10 или 100 раз.

При этом следует иметь в виду, что разбавленные растворы менее устойчивы.

Если исходное вещество недостаточно чисто, то его перекристаллизовывают. Исходное вещество контролируют анализом, и если процентное содержание определяемого элемента в нем ниже вычисленного по формуле, то теоретически вычисленную навеску следует умножить на коэффициент, который находят делением теоре-

тического процентного содержания элемента на процентное содержание его, найденное анализом.

Если, например, анализом установлено, что имеющийся ванадат аммония содержит 77,52% V_2O_5, в то время как теоретически в нем должно содержаться 77,74% V_2O_5, то для того чтобы приготовить раствор, содержащий 1 *мг/мл* V_2O_5, необходимо теоретически вычисленную навеску (из 100%-ного NH_4VO_3 — 1,2863 *г*) умножить на коэффициент

$$K = \frac{77,74}{77,52} = 1,0028,$$

т. е. следует взять: 1,2863·1,0028 = 1,2899 *г*.

Аммоний

NH_4^+ **Мол. вес 18,04**

Аммиак (ионы аммония) определяют фотометрически реактивом Несслера (о приготовлении см. на стр. 292).

Исходным веществом для приготовления стандартного раствора служит *хлорид аммония* NH_4Cl (мол. вес 53,492; NH_4^+— 33,72%; NH_3— 31,84%; Cl — 66,28%).

Хлорид аммония (х. ч.) высушивают при 100—105° С до постоянного веса в сушильном шкафу. Можно высушивать также над серной кислотой в эксикаторе, но для этого требуется более продолжительное время. Хранят высушенный реактив в банке с притертой пробкой.

Для получения химически чистого препарата NH_4Cl растворяют 150 *г* технического (или чистого) хлорида аммония в 225 *мл* воды при нагревании, прибавляют по каплям NH_4OH до появления запаха, кипятят несколько минут для выделения $Fe(OH)_3$. Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр и фильтрат оставляют на ночь на холоду. Выпавшие мелкие кристаллы NH_4Cl отфильтровывают с отсасыванием, промывают небольшой порцией ледяной воды и сушат на стекле при комнатной температуре.

Перед взятием навески хлорид аммония сушат при 100—105° С до постоянного веса. При нагревании выше 173° С начинается сублимация соли.

Контроль чистоты хлорида аммония. Около 0,15 *г* NH_4Cl, высушенного до постоянного веса, растворяют в 25—30 *мл* воды и, добавив 1 *мл* 5%-ного раствора хромата калия, титруют 0,1 *N* титровальным раствором нитрата серебра, до появления красно-бурого окрашивания. 1 *мл* 0,1 *N* раствора нитрата серебра соответствует 0,005349 *г* хлорида аммония.

Приготовление раствора. 0,3141 *г* NH_4Cl растворяют в воде, раствор переводят в мерную колбу емк. 1 *л* и разбавляют водой

до метки. Вода для разбавления должна проверяться на отсутствие ионов NH_4^+. 1 *мл* раствора эквивалентен 0,1 *мг* NH_3.

Для приготовления раствора, содержащего 0,1 *мг* NH_4^+/*мл*, растворяют 0,2965 *г* NH_4Cl и разбавляют водой до 1 *л*.

Перед употреблением приготовленный раствор разбавляют в 10 раз водой, не содержащей ионов NH_4^+. Полученный раствор содержит 0,01 *мг* NH_4^+/*мл*.

Алюминий

Al Ат. вес 26,9815

Фотометрическое определение алюминия основано на образовании окрашенных соединений с алюминоном, ализарином (ализаринсульфонат натрия), арсеназо, эриохромцианином, гематоксилином, стильбазо и т. д.

Алюминий определяют непрямым методом, осаждая его в виде 8-оксихинолината, который после отфильтровывания и промывания растворяют в кислоте и 8-оксихинолин, эквивалентный алюминию, определяют, переводя его в окрашенные азосоединения, или другим способом.

Исходные вещества. *Алюминий металлический* высокой чистоты.

Алюмо-калиевые квасцы $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ (мол. вес 948,766; Al — 5,69%) — белые кристаллы или мелкий кристаллический порошок сладкого вяжущего вкуса. Пл. 1,75. В сухом воздухе легко выветриваются, в присутствии аммиака покрываются белым налетом. При 92° С плавятся в кристаллизационной воде; при нагревании от 48 до 336° С теряют кристаллизационную воду, превращаясь в белый порошок, мало растворимый в воде.

Для приготовления стандартного раствора пользуются невыветрившимися кристаллами. Для очистки расворяют 200 *г* алюмо-калиевых квасцов в 200 *мл* горячей воды, раствор фильтруют и охлаждают. Выпадает ~175 *г* $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$. Кристаллы промывают небольшой порцией холодной воды и высушивают на воздухе.

Растворимость квасцов в 100 *мл* воды: 5,04 *г* при 15° С; 238,4 *г* при 100° С.

При хранении в банке с притертой пробкой в нормальных условиях алюмо-калиевые квасцы довольно устойчивы.

Алюмо-аммиачные квасцы $(NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ (мол. вес 906,64; Al — 5,95%) — белое кристаллическое вещество. Пл. 1,645. Способны выветриваться и слеживаться в плотную массу. Хорошо растворяются в воде, нерастворимы в этаноле. При 92° С плавятся в кристаллизационной воде, при 200° С полностью обезвоживаются. При прокаливании образуется Al_2O_3.

Для перекристаллизации 500 *г* алюмо-аммиачных квасцов растворяют в 750 *мл* воды, раствор фильтруют и выпаривают при 80° С до появления кристаллической пленки. Охлаждают до 15—20° С при энергичном размешивании. Мелкокристаллический осадок отфильтровывают с отсасыванием, промывают 50 *мл* воды и недолго сушат при комнатной температуре.

Сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (мол. вес 666,42; Al—8,10%) — белые чешуйки или иглы. Пл. 1,62. Не изменяется на воздухе. При температуре красного каления разлагается на Al_2O_3, SO_3 и H_2O. Растворим в воде и нерастворим в этаноле.

Хлорид алюминия $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (мол. вес 241,43; Al — 11,17%)— белый кристаллический сильно гигроскопичный порошок. При нагревании разлагается, теряя H_2O и HCl (см. стр. 52).

Шестиводный кристаллогидрат получают из безводного хлорида алюминия (х. ч.). Препарат растворяют в воде и раствор фильтруют через стеклянную вату. Фильтрат смешивают с концентрированной соляной кислотой, охлаждают и насыщают сухим газообразным хлористым водородом. Выпавшие тонкие белые кристаллы $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ отделяют (сливанием раствора) и промывают декантацией концентрированной соляной кислотой (до отрицательной реакции на Fe^{3+}). Затем кристаллы отфильтровывают с отсасыванием досуха и высушивают до постоянного веса на воздухе на фильтровальной бумаге при 20° С в течение двух суток.

Приготовление раствора. Из металлического алюминия. 1 *г* (точно!) металлического алюминия растворяют в 30 *мл* разбавленной 1 : 1 соляной кислоты, погружая крышку от платинового тигля для ускорения растворения. Раствор переводят в мерную колбу емк. 1 *л* и доводят водой до метки. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* Al.

Из алюмо-калиевых квасцов. 1,758 *г* алюмо-калиевых квасцов растворяют в воде и разбавляют в мерной колбе до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 0,1 *мг* Al.

Для приготовления раствора, содержащего в 1 *мл* 0,1 *мг* Al_2O_3 растворяют 0,9305 *г* алюмо-калиевых квасцов в воде и разбавляют в мерной колбе до 1 *л*.

Из алюмо-аммиачных квасцов. 1,680 *г* алюмо-аммиачных квасцов растворяют в воде и разбавляют до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 0,1 *мг* Al.

Из сульфата алюминия. 12,35 *г* сульфата алюминия растворяют в воде, к которой добавлено 3 *мл* концентрированной серной кислоты, и разбавляют водой до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 1 *мл* Al.

Из хлорида алюминия. 8,94 *г* хлорида алюминия растворяют в воде и раствор разбавляют до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* Al.

Перед употреблением 10 или 100 *мл* исходного раствора соли алюминия разбавляют до 1 *л* водой в мерной колбе. Таким образом получают растворы с концентрацией 0,1 или 0,01 *мг* Al/*мл*.

Проверка титра раствора. Титр стандартного раствора проверяют осаждением ионов алюминия 8-оксихинолином. Берут раствора соли алюминия столько, чтобы в нем содержалось ~0,05 *г* Al (50 *мл* раствора с концентрацией 1 *мг/мл* Al). Добавляют 30 *мл* 3%-ного уксуснокислого раствора 8-оксихинолина (см. стр. 98), нагревают до кипения и оставляют стоять на кипящей водяной бане. Затем прибавляют по каплям 2 *N* раствор CH_3COONa или CH_3COONH_4 до появления неисчезающей мути. Через несколько минут добавляют еще 20 *мл* раствора 8-оксихинолина. Раствор над осадком должен быть желтым (или оранжевым). Раствор с осадком оставляют стоять на водяной бане 10—15 мин., после чего осадок отфильтровывают под вакуумом через стеклянный фильтрующий тигель № 4, предварительно высушенный до постоянного веса. Осадок промывают декантацией небольшим количеством горячей воды, а затем холодной водой до тех пор, пока промывная жидкость не будет стекать с фильтра совершенно прозрачной.

Тигель с осадком сушат при 130° С (не выше, во избежание разложения) до постоянного веса. Взвешивают оксихинолинат алюминия $Al(C_9H_6NO)_3$. Коэффициент пересчета $Al(C_9H_6NO)_3$ на Al_2O_3 — 0,1110, на Al — 0,05872.

Бериллий

Be **Ат. вес 9,0122**

Для фотометрического определения бериллия применяют хинализарин, бериллон II и другие реагенты.

Исходные вещества. *Карбонат бериллия* $BeCO_3$ (мол. вес 69,02; BeO — 36,24%) — белый аморфный порошок, нерастворимый в воде.

Нитрат бериллия $Be(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (мол. вес 205,08; BeO — 12,20%) — белое кристаллическое вещество, расплывающееся на воздухе. Хорошо растворимо в воде. Имеющиеся в продаже препараты (ч. д. а. или ч.) содержат 94% $Be(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

Сульфат бериллия $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ (мол. вес 177,13; BeO — 14,12%) — белые кристаллы или белый кристаллический порошок. Растворим в воде. Имеющиеся в продаже препараты (ч.) содержат 99% $BeSO_4 \cdot 4H_2O$.

Окись бериллия BeO — белый порошок, нерастворим в воде.

Контроль чистоты исходных веществ. Исходное вещество (0,3 *г* $BeCO_3$; 0,9 *г* $Be(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$; 0,8 *г* $BeSO_4 \cdot 4H_2O$) смачивают водой, добавляют 5 *мл* концентрированной азотной кислоты и растворяют в 100 *мл* воды. Раствор нагревают до кипения и осаждают гидроокись бериллия аммиаком, прибавляя его до явного запаха. Раствор фильтруют через бумажный (беззольный) фильтр

и осадок на фильтре промывают горячей промывной жидкостью, состоящей из 2%-ного раствора нитрата аммония и нескольких капель аммиака. Осадок с фильтром высушивают, озоляют и прокаливают при 1000° С во взвешенном платиновом тигле с крышкой до постоянного веса. Прокаленную окись бериллия охлаждают в эксикаторе над концентрированной серной кислотой или пятиокисью фосфора. Затем быстро взвешивают, так как окись бериллия очень гигроскопична. Проводят несколько параллельных определений (три-четыре), берут среднее, по которому и вычисляют процентное содержание BeO в исходном веществе.

Если осадок $Be(OH)_2$ сильно пристал к стенке стакана, то его растворяют в небольшом количестве горячей разбавленной азотной кислоты, снова осаждают аммиаком и переносят на тот же фильтр.

Для проверки карбоната бериллия на содержание BeO можно навеску в 1 *г* прокалить во взвешенном платиновом тигле, повышая температуру постепенно (во избежание распыления), до постоянного веса.

Чистоту окиси бериллия контролируют сплавлением навески ($\sim$ 0,1 *г*) с пиросульфатом калия, выщелачиванием плава 0,1 *N* H_2SO_4 и осаждением $Be(OH)_2$ аммиаком, прокаливанием и взвешиванием BeO, как указано выше.

Приготовление раствора. Из карбоната бериллия. 0,5519 *г* $BeCO_3$ растворяют в 20 *мл* 1 *N* раствора соляной кислоты при нагревании. По охлаждении раствор разбавляют водой до объема 1 *л*. 1 *мл* раствора соответствует 0,2 *мг* BeO. Перед употреблением к раствору прибавляют равный объем 0,5 *N* раствора едкого натра, свободного от карбонатов. Полученный раствор содержит 0,1 *мг* BeO в 1 *мл*.

Из нитрата бериллия. 0,8199 *г* $Be(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ растворяют в воде, к которой добавлено 3—4 *мл* концентрированной азотной кислоты, и разбавляют водой в мерной колбе до 1 *л*. 1 *мл* раствора соответствует 0,1 *мг* BeO.

Концентрацию раствора обязательно контролируют на содержание BeO весовым методом.

Из сульфата бериллия. 0,7082 *г* $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ растворяют в воде, к которой добавлено 4 *мл* концентрированной соляной кислоты и разбавляют водой до 1 *л*. 1 *мл* раствора соответствует 0,1 *мг* BeO. Для получения раствора, содержащего 0,1 *мг/мл* Be, растворяют 1,9655 *г* сульфата бериллия в 25—30 *мл* воды, прибавляют 1 *мл* концентрированной соляной кислоты и разбавляют водой до 1 *л*.

Из окиси бериллия. 0,1 *г* BeO сплавляют в платиновом тигле с 1 *г* пиросульфата калия, плав выщелачивают 0,1 *N* раствором серной кислоты и разбавляют тем же раствором до 1 *л*. 1 *мл* раствора соответствует 0,1 *мг* BeO.

Проверка титра раствора. Отбирают пипеткой 100 *мл* приготовленного раствора соли бериллия и осаждают гидроокись бериллия аммиаком, как описано при проверке исходных веществ.

Коэффициент пересчета BeO на Be — 0,3603.

Бор

B Ат. вес 10,811

Для фотометрического определения бора (в виде борной кислоты) применяют хинализарин, кармин в концентрированной серной кислоте и другие реагенты.

Исходные вещества. *Борная кислота* H_3BO_3 (мол. вес 61,83); B — 17,49%; B_2O_3 — 56,30%. (О свойствах см. на стр. 46).

Для перекристаллизации 100 *г* борной кислоты растворяют в 1600 *мл* воды и добавляют 4 *мл* концентрированной азотной кислоты. Раствор упаривают до начала кристаллизации и охлаждают. Выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием, промывают до отрицательной реакции на ион NO_3^- (с дифениламином) и высушивают.

Приготовление раствора. Для определения бора хинализарином 1,7763 *г* перекристаллизованной и высушенной H_3BO_3 растворяют в воде и разбавляют водой до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* B_2O_3. Затем раствор разбавляют в 10 раз водой.

Для определения бора кармином 0,5719 *г* борной кислоты растворяют в концентрированной серной кислоте и разбавляют раствор в мерной колбе емк. 1 *л* концентрированной серной кислотой до метки. 1 *мл* раствора содержит 0,1 *мг* B. Раствор разбавляют только концентрированной серной кислотой.

Бром

Br Ат. вес 79,909

Бром определяют фуксиносерной кислотой и другими реагентами.

Для приготовления стандартного раствора служит бромид калия KBr (мол. вес 119,01; Br — 67,14%).

Реактив (х. ч.) необходимо растереть и прокалить при 500—600° С до постоянного веса. Хранят KBr в склянке с притертой пробкой.

Приготовление раствора. 1,4893 *г* бромида калия растворяют в воде и разбавляют до объема 1 *л* водой. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* Br.

Можно приготовить стандартный раствор из бромида натрия (х. ч.). 1,2877 *г* NaBr растворяют в воде, затем разбавляют водой до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* Br. Затем раствор разбавляют в 10 или 100 раз.

Ванадий

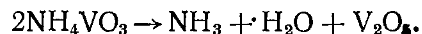
V **Ат. вес 50,942**

Ванадий, как и титан, определяют в виде перекисного соединения в кислой среде (15—20% серной кислоты). Титан маскируют фтористоводородной кислотой.

Более чувствительным является метод А. П. Виноградова, основанный на образовании желтой фосфорвольфрамованадиевой кислоты, получаемой при добавлении фосфорной кислоты и вольфрамата натрия к кислому раствору ванадата.

Исходные вещества. *Ванадат аммония* NH_4VO_3 (ванадиевокислый аммоний, метаванадат аммония; мол. вес 116,9; V_2O_5 — 77,74%; V — 43,55%) — белое или желтоватое кристаллическое вещество, мало растворимое в воде (см. стр. 174).

Растворы в кислоте имеют желтый цвет. При прокаливании ванадат аммония разлагается:



$$2NH_4VO_3 \rightarrow NH_3 + H_2O + V_2O_5.$$

Ванадиевый ангидрид V_2O_5 (пятиокись ванадия; мол. вес 181,88; 56,02%) — оранжевый или светлый красно-коричневый порошок. Мало растворим в воде, хорошо растворим в щелочах. Ядовит. Перед применением прокаливают при 500° С. Может быть получен прокаливанием при 500—600° С ванадата аммония до постоянного веса. Коэффициент пересчета V_2O_5 на V равен 0,5602, а V на V_2O_5—1,7851.

Приготовление раствора. Из ванадата аммония. 1,2863 *г* NH_4VO_3 растворяют в воде, к которой добавлено 20 *мл* концентрированной азотной кислоты, и разбавляют водой до 1 *л* в мерной колбе. 1 *мл* раствора соответствует 1 *мг* V_2O_5.

Для приготовления раствора, содержащего 1 *мг/мл* V, растворяют 2,2963 *г* NH_4VO_3.

Из ванадиевого ангидрида. 0,1784 *г* V_2O_5 растворяют при нагревании в 10 *мл* 5%-ного раствора щелочи (NaOH или KOH). Нейтрализуют раствор 10%-ной серной кислотой, приливая некоторый избыток ее до пожелтения раствора, после чего раствор переводят в мерную колбу и разбавляют водой до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 0,1 *мг* ванадия.

Более разбавленные растворы готовят непосредственно перед употреблением.

Висмут

Bi **Ат. вес 208,980**

Фотометрическое определение висмута производят в форме иодидных комплексов (0,05—0,5 *мг* Bi), тиомочевинного комплекса (0,1—4 *мг* Bi), дитизонатного комплекса (~0,01 *мг* Bi).

Исходные вещества. *Висмут металлический.* Металлический висмут получают электролизом раствора нитрата висмута, применяя платиновые электроды. Полученные кристаллы висмута промывают водой, отжимают между листами фильтровальной бумаги и высушивают на воздухе или в эксикаторе.

Имеющийся в продаже висмут металлический гранулированный (или в палочках) марки чистый содержит 96% Bi (3,5% Pb), поэтому он не может применяться для приготовления стандартных растворов. Однако имеются очень чистые образцы металлического висмута.

Нитрат висмута $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (мол. вес 485,07; Bi — 43,08%; Bi_2O_3 — 48,03%) — бесцветное кристаллическое вещество. На воздухе выветривается. При 75,5° С плавится в кристаллизационной воде с образованием основной соли, при дальнейшем нагревании теряет кристаллизационную воду, а затем разлагается, выделяя бурые окислы азота. При прокаливании образуется желтоватый порошок окиси висмута. При растворении в воде подвергается гидролизу. Для предотвращения гидролиза растворы готовят с добавкой кислоты.

Для получения нитрата висмута $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ к 60 *мл* HNO_3, разбавленной 1 : 1 и нагретой в фарфоровой чашке до 60—70° С, постепенно добавляют 25 *г* гранулированного висмута (см. стр. 306). Реакция протекает очень бурно (тяга!), чашку покрывают часовым стеклом. После прекращения реакции раствор фильтруют в сухую колбу. В чашку добавляют еще 40 *мл* HNO_3 (1 : 1) и выдерживают при 60—70° С до полного растворения металла. Полученный раствор фильтруют в ту же колбу. Раствор упаривают при 65—70° С до пл. 1,9 и охлаждают льдом при перемешивании. Выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием и сушат при 40—45° С непродолжительное время.

Для контроля 1 *г* нитрата висмута выдерживают во взвешенном тигле 24 часа в эксикаторе над серной кислотой, высушивают в сушильном шкафу при 100° С, затем прокаливают в муфельной печи при 400—600° С до постоянного веса и взвешивают Bi_2O_3. Кристаллизационная вода теряется полностью при 150° С, разложение начинается при 200° С. Вес Bi_2O_3 должен составлять 48,03% от взятой навески.

Окись висмута Bi_2O_3 (мол. вес 465,96; Bi — 89,70%) — желтоватый порошок. Получается прокаливанием основного нитрата висмута или кристаллического нитрата висмута.

Приготовление раствора. Из металлического висмута. 0,1 *г* электролитического висмута растворяют в нескольких миллилитрах разбавленной 1 : 1 азотной кислоты, выпаривают с 5 *мл* концентрированной серной кислоты до белых паров, охлаждают и разбавляют 10%-ной (по объему) серной кислотой до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 0,1 *мг* Bi.

Из нитрата висмута. К 0,2321 *г* $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ прибавляют несколько миллилитров воды, 15—20 *мл* разбавленной 1 : 1 серной кислоты и выпаривают до обильного выделения белых паров. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу и разбавляют его 10%-ной (по объему) серной кислотой до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 0,1 *мг* Bi.

Из окиси висмута. 0,1115 *г* Bi_2O_3 растворяют в нескольких миллилитрах концентрированной соляной кислоты, затем выпаривают с 5 *мл* концентрированной серной кислоты до белых паров и разбавляют 10%-ной серной кислотой в мерной колбе до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 0,1 *мг* Bi.

Вольфрам

W Ат. вес 183,85

Вольфрам определяют фотометрически в виде роданидных комплексов и другими методами.

Исходные вещества. *Вольфрамовый ангидрид* WO_3— тяжелый желтый порошок. Нерастворим в воде, растворим в растворах щелочей и аммиака. Образуется при прокаливании вольфрамовой кислоты $WO_3 \cdot nH_2O$; последняя начинает терять воду уже при 100° С. Перед приготовлением раствора вольфрамовую кислоту или ангидрид прокаливают в муфельной печи при 600—700° С в течение 1 часа, охлаждают в эксикаторе и сохраняют в склянке с притертой пробкой. Вольфрамовый ангидрид содержит 79,30% W.

Вольфрамат натрия $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (мол. вес 329,86; WO_3— 70,29%, W — 55,74%) — белый порошок. Растворим в воде, нерастворим в этаноле. На воздухе выветривается.

Для получения кристаллов $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ в 20%-ный раствор NaOH вносят избыток вольфрамовой кислоты и нагревают при перемешивании 4 часа, дают 2—3 дня стоять в теплом месте, изредка перемешивая. Раствор фильтруют через мелкопористую стеклянную фильтрующую воронку № 4 и упаривают до начала кристаллизации, охлаждают льдом, выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием и высушивают между листами фильтровальной бумаги.

Препарат можно сушить при температуре до 80° С. Кристаллизационная вода теряется при нагревании от 92 до 150° С. Имеющийся в продаже реактив пригоден для взятия навесок.

Приготовление раствора. Из вольфрамового ангидрида. К 1,261 *г* прокаленного вольфрамового ангидрида прибавляют небольшое количество теплой воды и 20 *г* NaOH или 30 *г* KOH. Если растворение идет медленно, то прибавляют двух- или трехкратный объем воды и слабо нагревают. После охлаждения раствор разбавляют в мерной колбе водой до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* W.

Из вольфрамата натрия. 1,7941 *г* $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ растворяют в 0,5 *N* растворе NaOH и им же разбавляют раствор в мерной колбе до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* W.

Более разбавленные растворы готовят перед употреблением, разбавляя 100 *мл* исходного раствора до 1 *л* 2%-ным раствором NaOH или 3%-ным раствором KOH. Щелочь должна быть очищена от карбонатов.

Проверка титра раствора. Отбирают пипеткой 50,0 *мл* приготовленного раствора, добавляют 15 *мл* концентрированной азотной кислоты и выпаривают до 5—6 *мл*, добавляют 100 *мл* кипящей воды и кипятят несколько минут. Добавляют немного мацерированной бумаги, взбалтывают, отфильтровывают осадок вольфрамовой кислоты и промывают его теплой разбавленной 1 : 5 азотной кислотой. Осадок с фильтром сушат, озоляют и прокаливают во взвешенном платиновом тигле. Затем осадок обрабатывают серной и фтористоводородной кислотами для удаления двуокиси кремния. Остаток WO_3 прокаливают в муфельной печи при 800—900° С до постоянного веса и взвешивают. Коэффициент пересчета WO_3 на W — 0,7930.

Галлий

Ga Ат. вес 69,72

Галлий определяют фотометрически в форме соединений хлоргаллата с рядом трифенилметановых красителей. Применяются и другие методы.

Для приготовления стандартного раствора исходят из металлического галлия.

Приготовление раствора. 0,1 *г* металлического галлия растворяют в 10 *мл* смеси азотной и соляной кислот в конической колбе, закрытой воронкой, при нагревании на водяной бане. Раствор выпаривают досуха. Приливают к остатку 10 *мл* концентрированной соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Выпаривание с соляной кислотой повторяют еще 3 раза для полного удаления азотной кислоты. Сухой остаток растворяют в 6 *N* соляной кислоте, переводят в мерную колбу емк. 100 *мл* и разбавляют 6 *N* соляной кислотой до метки. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* Ga.

10 *мл* приготовленного раствора пипеткой переносят в мерную колбу емк. 1 *л* и доводят 6 *N* соляной кислотой до метки. 1 *мл* раствора содержит 0,01 *мг* Ga.

Если необходимо, то полученный раствор разбавляют еще в 10 раз 6 *N* соляной кислотой. 1 *мл* раствора будет содержать 0,001 *мг* Ga.

Германий

Ge **Ат. вес 72 59**

Германий определяют обычно фенилфлуороном.

Исходным веществом для приготовления стандартного раствора служит *двуокись германия* GeO_2 (мол. вес 104,59)— белый порошок. Растворимость его в 100 *мл* воды: 0,405 *г* при 20° С; 1,05 *г* при 100° С. Мало растворим в разбавленных кислотах; хорошо растворим в щелочах.

Приготовление раствора. 0,1441 *г* двуокиси германия растворяют в 5—10 *мл* воды в присутствии нескольких капель разбавленного раствора NaOH. Прибавляют две капли раствора фенолфталеина, нейтрализуют слабой HCl с избытком ее в две капли. Разбавляют водой до 100 *мл* в мерной колбе.

Раствор содержит 1 *мг/мл* Ge. Разбавлением 10 *мл* этого раствора до 100 *мл* водой в мерной колбе получают раствор, содержащий 0,1 *мг/мл* Ge.

Разбавлением 5 *мл* последнего раствора до 100 *мл* получают раствор, содержащий 5 *мкг* Ge в 1 *мл*, который и используют для построения эталонной шкалы.

Железо

Fe **Ат. вес 55,847**

Наиболее широко применяемые фотометрические методы определения железа основаны на реакциях: с *о*-фенантролином, который образует с железом (II) комплексный ион, окрашенный в интенсивно-красный цвет; с 2,2′-дипиридилом, дающим с железом (II) красновато-пурпурное окрашивание; с салициловой кислотой, дающей с железом (III) в уксуснокислом растворе комплекс с аметисто-фиолетовым окрашиванием; с тиогликолевой (меркаптоуксусной) кислотой, дающей с железом (II) в щелочном растворе (pH 10) красно-пурпурное окрашивание; с сульфосалициловой кислотой, которая образует с железом (II и III) в аммиачном растворе соединение желтого цвета; в кислых растворах сульфосалициловая кислота образует с железом (III) соединение красного цвета.

Исходные вещества. *Железо-аммонийные квасцы* $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ (мол. вес 964,38; Fe — 11,58%; Fe_2O_3— 16,56%) — бледно-фиолетовые крупные прозрачные кристаллы. Применяют свежеперекристаллизованный препарат (см. стр. 213).

Соль Мора $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (мол. вес 392,14; Fe — 14,24%; FeO — 18,32%; Fe_2O_3 — 20,36%)— голубовато-зеленые мелкие кристаллы. Довольно устойчива при хранении.

Свежеприготовленный раствор соли Мора используют как стандартный раствор соли двухвалентного железа.

Окись железа Fe_2O_3 (мол. вес 159,70) — буро-коричневый порошок. Необходимо пользоваться препаратом (х. ч.) с известным содержанием Fe_2O_3.

Контроль чистоты исходных веществ. 1) 0,6—0,9 *г* железо-аммонийных квасцов растворяют в 250—300 *мл* воды, содержащей 2—3 *мл* концентрированной азотной кислоты, нагревают почти до кипения и осаждают гидроокись железа аммиаком. Стакан с осадком нагревают еще 30 мин., дают осадку осесть и фильтруют через неплотный фильтр (красная или белая лента), сначала сливая жидкость. Осадок промывают в стакане декантацией 3—4 раза 2%-ным горячим раствором нитрата аммония, содержащим несколько капель аммиака, затем переводят осадок на фильтр. На фильтре осадок промывают 2—3 раза горячим 2%-ным раствором нитрата аммония и 3—4 раза горячей водой. Осадок с фильтром помещают во взвешенный платиновый или фарфоровый тигель, сушат, озоляют и прокаливают в муфеле при 800—900° С до постоянного веса. Взвешивают Fe_2O_3 и вычисляют процентное содержание железа. Коэффициент пересчета Fe_2O_3 на Fe — 0,6994.

2) 1—1,5 *г* железо-аммонийных квасцов растворяют в 100 *мл* разбавленной 1 : 9 соляной кислоты, нагревают до кипения, восстанавливают железо двухлористым оловом и титруют 0,1 *N* раствором бихромата, как описано на стр. 216.

3) 1—1,5 *г* железо-аммиачных квасцов растворяют в 10 *мл* воды, к которым добавлено 10 *мл* разбавленной 1 : 5 серной кислоты. Добавляют 5 *г* иодида калия, не содержащего иодата, и перемешивают до растворения соли. Добавляют 0,2—0,5 *г* бикарбоната натрия (х. ч.), закрывают колбу часовым стеклом и оставляют стоять на 15 мин. в темном месте. После этого разбавляют раствор водой до 200 *мл* и титруют выделившийся иод 0,1 *N* раствором тиосульфата. Вблизи конечной точки добавляют крахмал.

1 *мл* 0,1 *N* раствора тиосульфата соответствует 0,04822 *г* железо-аммонийных квасцов, 0,007985 *г* Fe_2O_3 или 0,005585 *г* Fe.

Другие исходные вещества также контролируют на содержание в них железа одним из указанных методов.

Приготовление раствора. Из железо-аммонийных квасцов. а) 8,634 *г* 100%-ного препарата растворяют в небольшом количестве воды, содержащей 10 *мл* концентрированной серной кислоты. Если растворение идет медленно, то раствор нагревают. Охлажденный раствор в мерной колбе разбавляют водой до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* Fe.

б) 6,039 *г* препарата растворяют в воде, содержащей 10 *мл*

концентрированной серной кислоты и разбавляют раствор водой в мерной колбе до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* Fe_2O_3.

Из соли Мора. 7,022 *г* соли Мора растворяют в небольшом количестве воды, содержащей 10 *мл* концентрированной серной кислоты, окисляют двухвалентное железо HNO_3 или H_2O_2 при нагревании и разбавляют водой в мерной колбе до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* Fe.

Для получения раствора соли двухвалентного железа 5,458 *г* соли Мора растворяют в воде, к которой добавлено 10 *мл* концентрированной серной кислоты, и разбавляют водой до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* FeO.

Из окиси железа. 1,4298 *г* (для получения раствора 1 *мг/мл* Fe) или 1,00 *г* (для получения раствора 1 *мг/мл* Fe_2O_3) окиси железа растворяют в разбавленной 1 : 1 соляной кислоте и разбавляют водой в мерной колбе до 1 *л*.

Растворы с меньшей концентрацией железа готовят разбавлением исходного раствора водой в 10 или 100 раз; они пригодны не более 2—3 дней.

Проверка титра раствора. 1) Отбирают 100 *мл* приготовленного раствора в стакан, нагревают почти до кипения и, осторожно добавляя аммиак, осаждают гидроокись железа. После нагревания в течение 20—30 мин. осадку дают осесть и фильтруют через фильтр (белая или красная лента), сливая на фильтр сначала жидкость, а осадок 3—5 раз промывают в стакане декантацией горячей водой. Затем осадок переводят на фильтр и растворяют его в горячей разбавленной 1 : 2 соляной кислоте, собирая раствор в стакан, в котором производилось осаждение. Фильтр промывают 9—10 раз горячей водой, слабо подкисленной соляной кислотой. Полученный раствор доводят до 150—200 *мл*, нагревают почти до кипения и снова осаждают гидроокись железа аммиаком. После нагревания и отстаивания осадка раствор фильтруют, сливая сначала жидкость, а затем количественно переводят осадок на фильтр и промывают его 8—10 раз горячей водой до удаления Cl^--ионов (проба с $AgNO_3$). Промытый осадок помещают во взвешенный платиновый или фарфоровый тигель, сушат, озоляют и прокаливают в муфельной печи при 800° С до постоянного веса. Взвешивают Fe_2O_3. Умножив вес осадка Fe_2O_3 на 0,6994 и разделив на 100, получают титр раствора по Fe.

2) Титр раствора можно установить также объемным методом, титруя предварительно восстановленное железо перманганатом, бихроматом или ванадатом. Для титрования берут 100 *мл* стандартного раствора.

Иод

J **Ат. вес 126,904**

Иод определяют фотометрически после выделения его в элементарном виде нитритом натрия в кислой среде и экстракцией хлороформом или бензином (0,3 *мг/л*) или же добавлением раствора крахмала.

Исходным веществом для приготовления стандартного раствора является *иодид калия* KJ (мол. в. 166,01; J—76,44%)— белое кристаллическое вещество. Хорошо растворим в воде. В сухом воздухе устойчив. Разлагается при хранении на свету. Хранят в склянках темного стекла.

Водные растворы на свету постепенно желтеют вследствие выделения свободного иода.

Приготовление раствора. 1,308 *г* иодида калия, перекристаллизованного из этилового спирта и высушенного при 400—500° С, растворяют в воде и доводят объем в мерной колбе до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* J.

Кадмий

Cd **Ат. вес 112,40**

Кадмий определяют дитизоновым методом. Имеются и другие фотометрические методы для определения кадмия.

Исходные вещества. *Нитрат кадмия* $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (мол. вес 308,47; Cd — 36,44%; CdO — 41,63%) — большие прозрачные кристаллы. Гигроскопичен. На воздухе расплывается. При 59,3° С плавится и теряет кристаллизационную воду, превращаясь в безводную соль, температура плавления которой 360° С. При дальнейшем нагревании соль разлагается на окислы азота и окись кадмия.

Нитрат кадмия хорошо растворяется в воде и этаноле. Растворимость его в 100 *мл* воды: 127 *г* при 18° С; 326 *г* при 60° С.

Для получения $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ в фарфоровой чашке смешивают 50 *мл* концентрированной азотной кислоты и 20 *мл* воды, прибавляют небольшими порциями 38 *г* металлического гранулированного кадмия. По окончании бурной реакции раствор нагревают до 70—80° С, фильтруют его и упаривают фильтрат до тех пор, пока проба раствора, взятая в отдельную пробирку, не станет закристаллизовываться при охлаждении проточной водой. Тогда весь раствор охлаждают, выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием, промывают 5 *мл* воды и сушат их при комнатной температуре.

Сульфат кадмия $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ (мол. вес 256,50; Cd — 43,82%; CdO — 50,06%; $CdSO_4$ — 81,27%) — бесцветные кристаллы. Хорошо растворим в воде, нерастворим в этаноле. Повышение температуры мало изменяет растворимость соли. При нагревании до

74° C образуется $CdSO_4 \cdot H_2O$. При высушивании восьмиводной соли при 100° C также получается одноводная соль; при 261° C переходит в безводный сульфат.

Кадмий металлический гранулированный или электролитический.

Контроль чистоты исходных веществ. 1) 0,6—0,8 *г* $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ нагревают во взвешенном тигле сначала на водяной, затем на песчаной бане или на газовой горелке, медленно повышая температуру, и, наконец, прокаливают при 500—600° C до постоянного веса. Взвешивают CdO.

2) Около 1 *г* $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ сушат в сушильном шкафу во взвешенном фарфоровом тигле при 100—105° C в течение 30 мин.; затем, постепенно повышая температуру, прокаливают в муфельной печи при 600—800° C до постоянного веса. Взвешивают $CdSO_4$.

Приготовление раствора. Из нитрата кадмия. 2,744 *г* соли растворяют в воде и доводят объем в мерной колбе водой до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* Cd.

Для приготовления раствора хлорида кадмия навеску нитрата кадмия выпаривают дважды с 12—15 *мл* концентрированной соляной кислоты на водяной бане досуха, затем остаток растворяют в воде и разбавляют водой до 1 *л*.

Из сульфата кадмия. 2,282 *г* соли растворяют в воде и разбавляют водой до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* Cd.

Из металлического кадмия. 1 *г* кадмия растворяют в смеси соляной и азотной кислот и раствор упаривают почти досуха. Затем три раза выпаривают с 5—10 *мл* концентрированной соляной кислоты для полного удаления азотной кислоты. По окончании этой операции к охлажденному остатку добавляют 100 *мл* 10%-ной соляной кислоты и разбавляют водой до 1 *л* в мерной колбе. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* Cd.

Если необходим нейтральный раствор соли кадмия, то остаток хлорида высушивают досуха, растворяют в горячей воде и по охлаждении разбавляют водой до 1 *л* в мерной колбе.

Металлический кадмий можно также растворить в соляной кислоте, но для этого требуется продолжительное нагревание. В этом случае для ускорения растворения добавляют несколько капель перекиси водорода. После полного растворения кадмия раствор кипятят несколько минут или упаривают почти досуха для освобождения от избытка H_2O_2 и затем разбавляют водой до 1 *л*.

Калий

K **Ат. вес 39,102**

Исходным веществом для приготовления стандартного раствора служит *хлорид калия* KCl (мол. вес 74,555; K — 52,45%)— белое кристаллическое вещество. Хорошо растворим

в воде; нерастворим в абсолютированном этаноле и эфире; почти нерастворим в концентрированной соляной кислоте. Негигроскопичен.

Приготовление раствора. 1,907 *г* KCl (х. ч.) растворяют в воде и раствор разбавляют водой в мерной колбе до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* K.

Кальций

Ca **Ат. вес 40,08**

Кальций определяют измерением оптической плотности раствора его комплексного соединения с мурексидом оранжевого цвета при pH ~ 6.

Исходным веществом для приготовления растворов служит *карбонат кальция* $CaCO_3$ (мол. вес 100,09; CaO — 56,03%, Ca — 40,05%) — белый кристаллический порошок. Нерастворим в воде, растворим в кислотах. Применяют промытый и высушенный препарат (см. стр. 289).

Приготовление раствора. 1,785 *г* карбоната кальция растворяют в 35,8 *мл* точно 1 *N* раствора соляной кислоты (или в 358 *мл* 0,1 *N*) при слабом нагревании и раствор разбавляют водой в мерной колбе до 1 *л*. При этом получают нейтральный раствор. 1 *мл* раствора соответствует 1 *мг* CaO.

Можно навеску карбоната кальция растворить в разбавленной соляной кислоте, добавляя ее по каплям до полного растворения. Затем в мерной колбе раствор разбавляют водой до объема 1 *л*. Раствор будет слабо-кислым.

Для проверки титра отбирают 100 *мл* раствора и определяют содержание CaO объемным перманганатометрическим или весовым методом.

Кобальт

Co **Ат. вес 58,9332**

Кобальт определяют роданидным методом, нитрозо-R-солью (1,2-нитрозонафтол-3,6-дисульфонат натрия) и другими методами.

Исходные вещества. *Хлорид кобальта* $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (мол. вес 237,93; Co — 24,77%) — красное кристаллическое вещество. Т. пл. 87° C. При нагревании соль синеет, при охлаждении принимает прежний вид. Выше 30—35° C начинается потеря кристаллизационной воды. Безводный $CoCl_2$ — порошок синего цвета. Энергично поглощает воду из воздуха, образуя $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. При нагревании до 45—52° C в течение 3—4 час. переходит в $CoCl_2 \cdot 4H_2O$. Хорошо растворим в воде, этаноле и концентрированных кислотах. Растворы розового цвета.

Для очистки и получения шестиводного препарата хлорид кобальта подвергают перекристаллизации. Насыщают при 80—90° С воду хлоридом кобальта, раствор фильтруют и охлаждают при перемешивании. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают с отсасыванием, промывают небольшим количеством холодной воды и снова хорошо отсасывают. Сушат между листами фильтровальной бумаги. Хранят в хорошо закрытой банке. Для извлечения соли из маточного раствора его упаривают до образования пленки, охлаждают и отфильтровывают выпавшие кристаллы с отсасыванием. Растворимость $CoCl_2$ в 100 *мл* воды: 52 *г* при 20° С; 98 *г* при 80° С.

Препарат не должен содержать никеля.

Сульфат кобальта $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (мол. вес 281,10; Co — 20,97%; $CoSO_4$ — 55,14%) — кристаллическое вещество малиновой окраски. На воздухе устойчив. При нагревании выше 40° С начинает выделять кристаллизационную воду. Кристаллогидрат хорошо растворим в воде и метиловом спирте; безводный $CoSO_4$ растворяется в воде очень медленно.

Для очистки сульфата кобальта растворяют 60 *г* его в 200 *мл* воды, раствор фильтруют и упаривают фильтрат до образования кристаллической пленки, затем охлаждают проточной водой при перемешивании, кристаллы отфильтровывают с отсасыванием и сушат на воздухе.

Реактив не должен содержать никеля.

Кобальт металлический, не содержащий никеля.

Контроль чистоты исходных веществ. 1) 0,5—0,6 *г* $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ сушат при 110° С. При этом теряется пять молекул воды, что составляет 37,86%, затем сушат при 200—250° С до постоянного веса и взвешивают $CoCl_2$. Должно получиться 54,57% $CoCl_2$.

2) Около 1 *г* $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ сушат при 100° С. Затем, постепенно повышая температуру, прокаливают его при 450—600° С до постоянного веса. Взвешивают $CoSO_4$, которого должно быть 55,14%.

Приготовление раствора. Из хлорида кобальта. 0,4037 *г* 100%-ного хлорида кобальта растворяют в воде. Полученный раствор переводят в мерную колбу и разбавляют водой до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 0,1 *мг* Co.

Из сульфата кобальта. 0,4770 *г* сульфата кобальта растворяют в воде в мерной колбе и разбавляют водой до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 0,1 *мг* Co.

Из металлического кобальта. 1 *г* металлического кобальта растворяют в «царской водке» и три раза выпаривают с 12—15 *мл* концентрированной соляной кислоты для удаления азотной кислоты. По охлаждении сухой остаток растворяют в горячей воде или 50 *мл* 10%-ной соляной кислоты и разбавляют водой до метки в мерной колбе емк. 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* Co.

Для приготовления раствора с титром 0,1 *мг/мл* отбирают 100 *мл* приготовленного раствора и разбавляют водой в мерной колбе до 1 *л*.

Кремний

Si　　　　Ат. вес 28,086

Кремний обычно определяют в виде кремнемолибденовой кислоты, имеющей желтое окрашивание, или восстановленной кремнемолибденовой кислоты синего цвета.

Исходным веществом для приготовления стандартного раствора является *кремневый ангидрид* SiO_2 (двуокись кремния; мол. вес 60,08) — белый порошок. Пл. 2,26. Нерастворим в минеральных кислотах; растворим в растворах щелочей.

Приготовление раствора. 1,0 *г* SiO_2 сплавляют с 5 *г* карбоната натрия (безводного). Плав выщелачивают в воде, прибавляют 5 *г* NaOH и разбавляют раствор водой до 1 *л* в мерной колбе. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* SiO_2. Полученный раствор разбавляют в 10 раз 1%-ным раствором Na_2CO_3 для получения раствора с содержанием 0,1 *мг* SiO_2 в 1 *мл*.

Растворы следует хранить в парафинированной посуде или в сосудах из полиэтилена.

При определении 1—50 *мг/л* кремния для сравнения применяют раствор бихромата калия, соответствующий по окраске кремнемолибденовой кислоте.

0,530 *г* K_2CrO_4 растворяют в 1 *л* воды в мерной колбе. 1 *мл* раствора соответствует по окраске 0,1 *мг* SiO_2.

Литий

Li　　　　Ат. вес 6,939

Исходные вещества. *Карбонат лития* Li_2CO_3 (мол. вес 73,886; Li — 18,78%; Li_2O — 40,44%) — белый порошок. Мало растворим в воде; нерастворим в этаноле.

Сульфат лития $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ (мол. вес 127,958) — бесцветное кристаллическое вещество. Растворим в воде, но нерастворим в этаноле. Безводный Li_2SO_4 плавится при 849° С. Для приготовления стандартного раствора препарат прокаливают. Безводный Li_2SO_4 содержит 12,62% Li.

Приготовление раствора. Из карбоната лития. Препарат предварительно высушивают при 100—105° С до постоянного веса. 5,324 *г* его растворяют, постепенно подливая разбавленную 1 : 1 соляную кислоту. После полного растворения раствор разбавляют в мерной колбе водой до 1 *л*. 1 *мл* содержит 1 *мг* Li.

Из сульфата лития. 7,922 *г* прокаленного до постоянного веса препарата растворяют в воде и разбавляют водой в мерной колбе до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* Li.

Магний

Mg **Ат. вес 24,312**

Магний определяют титановой желтой в щелочной среде (pH > > 12) по красной окраске. В присутствии Fe^{3+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+} применяют магнезон.

Исходные вещества. *Окись магния* MgO (мол. вес 40,31) — легкий белый порошок. Из воздуха поглощает воду и CO_2. Очень мало растворима в воде; хорошо растворима в кислотах.

Для приготовления стандартных растворов окись магния прокаливают при 600—900° С до постоянного веса, охлаждают в эксикаторе и берут навеску как можно быстрее.

Окись магния можно получить из основного карбоната магния $Mg_2(OH)_2CO_3$, прокалив его до постоянного веса.

Металлический магний.

Приготовление раствора. 1) 1 *г* окиси магния в стакане смачивают 10 *мл* воды и прибавляют 25 *мл* разбавленной 1 : 1 соляной кислоты. Кипятят несколько минут и по охлаждении разбавляют водой в мерной колбе до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* MgO.

Для приготовления раствора, содержащего 1 *мг* Mg в 1 *мл*, 1,6580 *г* окиси магния растворяют в 40 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и разбавляют водой в мерной колбе до 1 *л*.

2) *Металлический магний* промывают сначала разбавленной 1 : 5 соляной кислотой для удаления с поверхности окиси магния. Затем промывают 2—3 раза водой и высушивают при 100—105° С. Растворяют 1 *г* или 0,6031 *г* металлического магния в 40 *мл* или соответственно в 25 *мл* разбавленной 1 : 1 соляной кислоты и разбавляют водой до 1 *л* в мерной колбе. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* Mg (или 1 *мг* MgO).

Марганец

Mn **Ат. вес 54,938**

Марганец определяют в виде MnO_4^-. Окисление двухвалентного марганца производят периодатом калия, персульфатом аммония, висмутатом натрия или двуокисью свинца. Лучшим окислителем является периодат калия.

Исходные вещества. *Перманганат калия* $KMnO_4$ (мол. вес 158,036; $Э = 31,607$) — темные пурпурно-фиолетовые кристаллы. Растворим в воде, давая красно-фиолетовое окрашивание.

Марганец металлический электролитический.

Приготовление раствора. Из перманганата калия.

Готовят точно 0,1 *N* раствор перманганата калия. 3,161 *г* $KMnO_4$ растворяют в воде и разбавляют в мерной колбе водой до 1 *л*. Можно приготовить точно 0,1 *N* раствор $KMnO_4$ из фиксанала.

Пользуются также перманганатом х. ч. или ч.д.а., растворяя 3,2 *г* соли в 1 *л* воды. Раствору дают стоять не менее 10—15 дней. Воду для приготовления берут дважды перегнанную. Титр раствора устанавливают по щавелевой кислоте после выстаивания и сливания раствора с осадка (см. стр. 132).

1 *мл* 0,1 *N* раствора $KMnO_4$ соответствует 0,001419 *г* MnO или 0,001099 *г* Mn.

Для приготовления раствора, 1 *мл* которого соответствует 0,1 *мг* MnO, 70,48 *мл* точно 0,1 *N* раствора $KMnO_4$ разбавляют водой до 1 *л* в мерной колбе.

Из металлического марганца. Навеску 1 *г* металла растворяют в разбавленной 1 : 1 азотной кислоте. Раствор кипятят для удаления окислов азота, разбавляют водой до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* Mn^{2+}.

Раствор соли двухвалентного марганца можно получить также, исходя из перманганата. 2,877 *г* $KMnO_4$ растворяют в воде, добавляют 50 *мл* разбавленной 1 : 4 серной кислоты и понемногу сульфит натрия (для восстановления MnO_4^- до Mn^{2+}) до полного обесцвечивания раствора, после чего раствор кипятят до полного удаления двуокиси серы и разбавляют водой до 1 *л* в мерной колбе. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* Mn^{2+}.

Для приготовления раствора, содержащего 1 *мг/мл* MnO, растворяют 2,228 *г* $KMnO_4$ в 1 *л* воды.

Восстанавливают MnO_4^- также пропусканием сернистого газа через раствор до обесцвечивания (в присутствии H_2SO_4). Избыток SO_2 удаляют кипячением.

Восстановление MnO_4^- можно провести перекисью водорода. К раствору перманганата добавляют 50 *мл* разбавленной 1 : 4 серной кислоты и по каплям 15%-ный раствор перекиси водорода (пергидроль, разбавленная 1 : 1) при непрерывном помешивании до обесцвечивания раствора.

Если из раствора соли двухвалентного марганца, полученного растворением металлического марганца, требуется получить стандартный раствор перманганата, то его окисляют, добавляя к раствору 1 *г* периодата калия KJO_4, и кипятят 10—15 мин. Охлажденный окрашенный раствор разбавляют до 1 *л* водой в мерной колбе.

Медь

Cu **Ат. вес 63,54**

Аммиачный фотометрический метод применяют для определения нескольких миллиграммов меди. Диэтилдитиокарбаминатный метод гораздо более чувствителен, и его применяют для определения

нескольких микрограммов меди. Для определения меди также применяют сернокислый гидразин, α-бензоимоксим, салицилальдоксим, соль Рейнеке и другие реагенты.

Исходные вещества. *Сульфат меди* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (мол. вес 249,68; Cu — 25,45%; CuO — 31,86%) — крупные прозрачные синие кристаллы. На воздухе медленно выветривается. Хорошо растворим в воде и разбавленном этаноле, почти нерастворим в абсолютированном этаноле. При нагревании выше 100° С начинает терять кристаллизационную воду, при 220° С обезвоживается полностью, превращаясь в белый гигроскопический порошок. Растворы $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ голубого цвета.

Для приготовления стандартных растворов пользуются свежеперекристаллизованной солью. Растворимость в 100 *мл* воды: 19,3 *г* при 15° С; 62,6 *г* при 90° С.

Для перекристаллизации 200 *г* соли (х.ч. или ч.д.а.) растворяют в 300 *мл* воды при нагревании, если требуется — фильтруют и фильтрат охлаждают. Отфильтровывают с отсасыванием выпавшие кристаллы $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и сушат на воздухе.

В эксикаторе над 13%-ным раствором H_2SO_4 кристаллы сохраняются без изменений.

Медь электролитическая.

Контроль чистоты исходного вещества. 1 *г* растертого в порошок сульфата меди растворяют в 50 *мл* воды, прибавляют 3 *мл* концентрированной уксусной кислоты или 3 *мл* разбавленной 1 : 5 серной кислоты и 3 *г* иодида калия, не содержащего иодата, перемешивают, разбавляют водой до 100 *мл* и сразу же титруют выделившийся иод 0,1 *N* раствором тиосульфата. К концу титрования, когда почти исчезнет желтая окраска от иода, добавляют 2—3 *мл* раствора крахмала и титруют по каплям до обесцвечивания. Раствор остается желтовато-белым вследствие присутствия осадка Cu_2J_2.

1 *мл* 0,1 *N* раствора тиосульфата соответствует 0,02497 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ или 0,006354 *г* Cu.

Приготовление раствора. Из сульфата меди. 3,9295 *г* свежеперекристаллизованного сульфата меди растворяют в воде, прибавляют две-три капли концентрированной серной кислоты и разбавляют в мерной колбе водой до 1 *л*. 1 *мл* раствора соответствует 1 *мг* Cu.

Из металлической меди. 1 *г* электролитной меди растворяют в 12 *мл* разбавленной 1:5 серной кислоты при нагревании, добавляя по каплям 3%-ную перекись водорода. После растворения добавляют воду и кипятят 5—10 мин. для разрушения избытка H_2O_2. По охлаждении раствор переводят в мерную колбу и разбавляют водой до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* Cu.

Если требуется приготовить раствор хлорной меди, то навеску меди растворяют в азотной кислоте или в «царской водке». Раствор троекратно выпаривают досуха, добавляя по 8—10 *мл* концентрированной соляной кислоты для удаления азотной кислоты. Сухой остаток растворяют в небольшом количестве соляной кислоты и разбавляют в мерной колбе водой до метки. Раствор HCl после разбавления должен быть ~0,1 *N*.

Молибден

Mo Ат. вес 95,94

Молибден определяют в виде окрашенного роданидного соединения и другими методами.

Исходные вещества. *Молибдат аммония* $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (мол. вес 1235,85; Mo — 54,34%; MoO_3 — 81,53%). (О свойствах см. на стр. 54.)

Состав молибдата аммония непостоянен. Поэтому определяют в нем содержание молибдена и хранят в хорошо закрытой банке.

Молибденовый ангидрид MoO_3 (трехокись молибдена; мол. вес 143,94; Mo — 66,66%) — белый порошок. Молибденовый ангидрид можно получить из молибдата аммония. 80 *г* молибдата аммония сушат 3 часа в фарфоровой чашке при 110—120° С, затем прокаливают в муфеле в течение 3 час. при 450° С и еще 2 часа при 700° С, изредка перемешивая. Для установления конца прокаливания 1 *г* MoO_3 растворяют в 30 *мл* 10%-ного раствора NaOH и добавляют реактив Несслера — при этом не должно появляться бурого окрашивания или осадка (ион NH_4^+).

Молибден металлический.

Контроль чистоты исходных веществ. Определение молибдена в молибдате аммония в виде $PbMoO_4$. Около 0,3 *г* молибдата аммония (точная навеска) растворяют в 100 *мл* воды, добавляют 10 *мл* 10%-ного раствора аммиака, две-три капли метилового оранжевого и нейтрализуют разбавленной 1 : 1 соляной кислотой до кислой реакции (до перехода окраски из желтой в красную). Добавляют еще 5 *мл* соляной кислоты, 20 *мл* 50%-ного раствора ацетата аммония и 5 *мл* 80%-ной уксусной кислоты. После нагревания до кипения приливают из бюретки 2%-ный раствор ацетата свинца до прекращения образования осадка и продолжают прибавлять его по каплям до тех пор, пока капля испытуемого раствора не перестанет давать реакцию на молибденовую кислоту с 1%-ным свежеприготовленным раствором таннина в 5%-ной уксусной кислоте (красно-коричневое пятно на фильтровальной бумаге).

Затем прибавляют еще 5 *мл* избытка ацетата свинца, нагревают на водяной бане 30 мин. и горячий раствор фильтруют через плотный фильтр (синяя лента). Осадок промывают горячим 3%-ным раствором ацетата аммония до исчезновения реакции на свинец (проба с 2%-ным раствором сульфида натрия). Осадок с фильтром

сушат во взвешенном фарфоровом тигле, озоляют при возможно низкой температуре и прокаливают в муфельной печи при температуре не выше 600° С в течение 30 мин. до постоянного веса и взвешивают $PbMoO_4$. Коэффициент пересчета $PbMoO_4$ на Mo — 0,2613.

Определение молибдена в молибдате аммония в виде MoO_3. 0,5—0,6 *г* молибдата аммония прокаливают во взвешенном фарфоровом тигле при температуре красного каления до постоянного веса и взвешивают MoO_3. Коэффициент пересчета MoO_3 на Mo — 0,6665.

Приготовление раствора. Из молибдата аммония. 1,840 *г* молибдата растворяют в горячей воде и по охлаждении разбавляют водой в мерной колбе до 1 *л*. 1 *мл* раствора соответствует 1 *мг* Mo.

Титр раствора проверяют весовым методом, как описано при проверке реактива, берут 50 *мл* раствора.

Из молибденового ангидрида. 0,1500 *г* MoO_3. растворяют в нескольких миллилитрах 10%-ного раствора NaOH в мерной колбе и доводят раствор разбавленной 7 : 93 серной кислотой до 1 *л*. 1 *мл* раствора соответствует 0,1 *мг* Mo.

Из металлического молибдена. 0,1 *г* Mo растворяют в 10 *мл* разбавленной 1 : 1 азотной кислоты, прибавляют 20 *мл* разбавленной 1 : 1 серной кислоты и выпаривают до густых белых паров. Доливают воду и снова выпаривают до паров. Остаток растворяют в 100 *мл* разбавленной 7 : 93 серной кислоты, охлаждают, переводят в мерную колбу и доводят раствор до 1 *л* разбавленной 7 : 93 серной кислотой. 1 *мл* раствора соответствует 0,1 *мг* Mo

Навеску молибдена можно растворить также в 10 *мл* концентрированной серной кислоты при нагревании до паров H_2SO_4. К раствору добавляют по каплям концентрированную азотную кислоту до обесцвечивания. Раствор снова выпаривают до паров H_2SO_4, охлаждают, переводят в мерную колбу емк. 1 *л*, и доводят до метки серной кислотой, разбавленной 7 : 93.

Мышьяк

As Ат. вес 74,9216

Мышьяк определяют, при отсутствии фосфора и германия, в виде синего комплексного соединения мышьяка с молибденом. Широко распространен также гипофосфитный метод определения в виде элементарного мышьяка.

Исходным веществом для приготовления стандартного раствора служит *мышьяковистый ангидрид* As_2O_3 (мол. вес 197,84; As — 75,74%) — белый порошок. Сильный яд!

(О свойствах и очистке см. на стр. 155.)

Приготовление раствора. 1,320 *г* мышьяковистого ангидрида (х. ч.) растворяют в 10 *мл* 10%-ного раствора NaOH, очищенного длительным отстаиванием, и разбавляют водой в мерной колбе до 1 *л*. 1 *мл* раствора соответствует 1 *мг* As.

Никель

Ni Ат. вес 58,71

Никель определяют в виде синего комплекса с аммиаком [ион $Ni(NH_3)_4^{2+}$] или с диметилглиоксимом.

Исходные вещества. *Хлорид никеля* $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (мол. вес 237,71; Ni — 24,70%; Cl — 29,83%)— зеленые кристаллы, хорошо растворимые в воде и этаноле. Растворяется в аммиаке, образуя синий раствор. Во влажном воздухе реактив расплывается, в сухом выветривается. При 72° С начинает терять кристаллизационную воду.

Сульфат никеля $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (мол. вес 280,88; Ni — 20,90%; NiO — 26,60%) — изумрудно-зеленые кристаллы. На воздухе выветриваются. При температуре выше 31,5° С начинают терять кристаллизационную воду, при 98° С начинают плавиться, при 280° С полностью обезвоживаются. Хорошо растворим в воде. С аммиаком дает синий раствор аммиаката никеля.

Сульфат никель-аммония $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (двойная соль; мол. вес 395,01; Ni—14,86%)— сине-зеленые кристаллы. При нагревании теряет воду без плавления. Растворимость безводной соли в 100 *мл* воды: 3,2 *г* при 10° С; 14,4 *г* при 50° С; 28,6 *г* при 85° С. Почти нерастворим в холодном насыщенном растворе $(NH_4)_2SO_4$.

Азотнокислый никель $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (мол. вес 290,81; Ni — 20,19%) — изумрудно-зеленые кристаллы. Слегка выветривается в сухом воздухе и расплывается во влажном. Растворим в воде и этаноле. При 57° С плавится в кристаллизационной воде, при дальнейшем нагревании теряет три молекулы H_2O, а затем HNO_3. При прокаливании получается Ni_2O_3.

Никель металлический, не содержащий кобальта.

Контроль чистоты исходных веществ. Около 5 *г* хлорида, сульфата, нитрата никеля или сульфата никель-аммония, предварительно растертого в порошок, растворяют в воде и разбавляют водой в мерной колбе емк. 500 *мл* до метки. Отбирают 25,0 *мл* полученного раствора, разбавляют водой до 150 *мл*, нагревают до кипения и приливают понемногу 40 *мл* 1%-ного этанольного раствора диметилглиоксима, 2 *мл* 10%-ного раствора аммиака до слабощелочной реакции по лакмусу и еще избыток его в несколько капель. По охлаждении раствор фильтруют через взвешенный стеклянный фильтрующий тигель № 3. Промывают осадок холодной водой до исчезновения реакции на хлорионы и сушат до постоянного веса при 110—

120° С. Взвешивают диметилглиоксимат никеля $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$. Коэффициент пересчета диметилглиоксимата никеля на никель — 0,2032.

Приготовление раствора. Из хлорида никеля. 4,049 *г* хлорида никеля растворяют в воде, содержащей 20 *мл* концентрированной соляной кислоты, и разбавляют в мерной колбе водой до 1 *л*. 1 *мл* раствора соответствует 1 *мг* Ni.

Из сульфата никеля. 4,784 *г* сульфата никеля растворяют в воде, содержащей 20 *мл* концентрированной серной кислоты, и разбавляют в мерной колбе водой до 1 *л*. 1 *мл* раствора соответствует 1 *мг* Ni.

Из двойного сульфата никеля и аммония. 6,728 *г* соли растворяют в воде и разбавляют в мерной колбе водой до 1 *л*. 1 *мл* раствора соответствует 1 *мг* Ni.

Из нитрата никеля. 4,953 *г* нитрата никеля растворяют в концентрированной соляной кислоте и раствор выпаривают почти досуха на водяной бане. Выпаривание повторяют дважды для удаления азотной кислоты. Сухой остаток растворяют в соляной кислоте и затем разбавляют в мерной колбе водой до 1 *л*. 1 *мл* раствора соответствует 1 *мг* Ni.

Из металлического никеля. 1 *г* никеля растворяют в небольшом объеме смеси соляной и азотной кислот, раствор выпаривают почти досуха и затем выпаривают три раза с 10—15 *мл* концентрированной соляной кислоты для полного удаления азотной кислоты. По охлаждении сухой остаток растворяют в 50 *мл* 10%-ной соляной кислоты, разбавляют водой в мерной колбе до 1 *л*. 1 *мл* раствора соответствует 1 *мг* Ni.

Для приготовления раствора сульфата никеля 1 *г* металлического никеля растворяют в разбавленной 2 : 1 азотной кислоте, выпаривают до 2—3 *мл*, добавляют 20 *мл* разбавленной 1 : 1 серной кислоты и выпаривают до паров H_2SO_4. По охлаждении раствор разбавляют в мерной колбе водой до 1 *л*.

Проверка титра раствора. Титр раствора проверяют точно так же, как и исходный реактив. Для осаждения берут 50 *мл* раствора или более.

Ниобий

Nb Ат. вес 92,906

Ниобий определяют в виде комплекса с арсеназо в солянокислой среде при pH ∼ 3 фиолетового цвета или в виде роданидного комплекса в сильно-кислой среде желтого цвета.

Исходным веществом для приготовления стандартного раствора служит *пятиокись ниобия* Nb_2O_5 (мол. вес 265,81) — светло-желтоватый, почти белый порошок. Нерастворима в воде,

растворима в фтористоводородной кислоте; при нагревании медленно растворяется в серной кислоте. Сплавляется с пиросульфатом калия или со смесью KOH и K_2CO_3 (но не с NaOH и Na_2CO_3).

Готовят также растворы из металлического ниобия.

Приготовление раствора. Из пятиокиси ниобия. 0,1000 *г* Nb_2O_5 сплавляют с 2 *г* пиросульфата калия в платиновом тигле, плав растворяют в 40 *мл* 20%-ного раствора винной кислоты и разбавляют в мерной колбе водой до 1 *л*. 1 *мл* раствора соответствует 0,1 *мг* Nb_2O_5.

Раствор, имитирующий окраску ниобия, готовят следующим образом. 3,080 *г* хромата калия K_2CrO_4 растворяют в воде, добавляют 0,5 *г* карбоната натрия и разбавляют водой до 1 *л*. По интенсивности окраски 1 *мл* этого раствора соответствует 0,1 *мг* Nb_2O_5.

Из металлического ниобия. 1 *г* порошка ниобия помещают в платиновую чашку, приливают около 10 *мл* концентрированной фтористоводородной кислоты и по каплям осторожно добавляют концентрированную азотную кислоту до полного растворения металла. Растворение протекает очень бурно без подогревания (тяга!).

Добавляют к раствору 40—50 *мл* концентрированной серной кислоты и выпаривают на песчаной бане до паров H_2SO_4. Чашку снимают с бани, охлаждают и осторожно смывают водой стенки из промывалки. Выпаривание до паров H_2SO_4 повторяют еще 2 раза до полного удаления H_2F_2 и HNO_3.

Раствор ниобия в концентрированной серной кислоте осторожно переводят в мерную колбу емк. 1 *л*, в которой находится 400—500 *мл* 5%-ного раствора оксалата аммония (или 10%-ного раствора винной кислоты). Чашку смывают тем же раствором и им же доводят объем колбы до метки.

Иногда готовят раствор ниобия в концентрированной серной кислоте. Для этого раствор после упаривания до паров H_2SO_4 переводят в сухую мерную колбу и доводят концентрированной серной кислотой до метки.

Проверка титра раствора Nb_2O_5. Отбирают пипеткой 50,0 *мл* щавелевокислого раствора ниобия, добавляют 10 *мл* концентрированной HCl и разбавляют до 200 *мл* водой. Добавляют 20—25 *мл* 2%-ного водного раствора таннина и ставят в теплое место на ночь.

Выпавший осадок отфильтровывают через бумажный фильтр (белая лента) с бумажной массой и промывают 4%-ным по объему холодным раствором HCl. Осадок сушат, озоляют и прокаливают при 1000° С. Делением полученного веса Nb_2O_5 на объем взятой аликвотной части раствора получают титр раствора на Nb_2O_5.

Фактор пересчета Nb_2O_5 на Nb — 0,6990.

Нитраты

NO_3^- Грамм-ион 62,004

Для определения нитратов применяют фенолдисульфоновый метод. Фенолдисульфоновый реактив готовят следующим образом: растворяют 25 *г* чистого белого фенола в 150 *мл* концентрированной серной кислоты, прибавляют 75 *мл* олеума (13% SO_3), тщательно перемешивают и выдерживают при 100° С в течение 2 час. 2 *мл* этого реактива достаточно для обнаружения нитрат-иона при концентрации его 50 *мг/л*.

Исходным веществом для приготовления стандартного раствора является *нитрат калия* KNO_3 (мол. вес 101,106; NO_3 — 61,33%) — бесцветные прозрачные кристаллы. Устойчив на воздухе. Хорошо растворим в воде и разбавленном этаноле; почти нерастворим в абсолютированном этаноле. Плавится при 334° С, при дальнейшем нагревании разлагается.

Для приготовления раствора пользуются препаратом химически чистым или перекристаллизованным, растертым в порошок и высушенным при 120—130° С до постоянного веса. Хранят реактив в плотно закрытой банке.

Для перекристаллизации растворяют 100 *г* технического нитрата калия в 80 *мл* горячей воды, раствор фильтруют через складчатый фильтр и охлаждают при перемешивании. Кристаллы отсасывают и сушат.

Контроль чистоты исходного вещества. К 1,0 *г* KNO_3 во взвешенном фарфоровом тигле прибавляют 3,5 *мл* разбавленной 1 : 9 серной кислоты и выпаривают на песчаной бане до плавления и затем до застывания остатка. Прибавляют немного сухого карбоната аммония и прокаливают до постоянного веса. Взвешивают K_2SO_4. Коэффициент пересчета K_2SO_4 на KNO_3 равен 1,1604.

Приготовление раствора. 0,1631 *г* нитрата калия растворяют в воде и разбавляют в мерной колбе водой до 1 *л*. 1 *мл* раствора соответствует 0,1 *мг* NO_3^-.

Разбавленные растворы в 10, 100 и 1000 раз готовят в день применения.

Для получения раствора, содержащего 0,1 *мг* N_2O_5 в 1 *мл*, растворяют 0,1872 *г* нитрата калия в воде и разбавляют в мерной колбе водой до 1 *л*.

Нитриты

NO_2^- Грамм-ион 46,005

Нитрит-ионы определяют реактивом Грисса.

Исходным веществом для приготовления стандартного раствора является *нитрит натрия* $NaNO_2$ (мол. вес 68,995; NO_2 — 66,68%) — мелкие, бесцветные или слабо-желтоватые кристаллы. Хорошо растворим в воде, очень плохо — в абсолютированном этаноле. Соль на воздухе устойчива, но гигроскопична.

Хранят реактив в плотно закрытых банках из темного стекла. Водный раствор имеет щелочную реакцию и, поглощая из воздуха кислород, постепенно переходит в $NaNO_3$.

Имеющийся в продаже реактив х.ч. или ч.д.а. содержит не менее 98% $NaNO_2$.

Контроль чистоты исходного вещества. Около 1,4—1,5 *г* нитрита натрия растворяют в воде и разбавляют в мерной колбе до 100 *мл*. Отбирают пипеткой 10,0 *мл* этого раствора и медленно вливают в смесь, состоящую из 50,0 *мл* 0,1 *N* раствора $KMnO_4$, 300 *мл* воды и 20 *мл* разбавленной 1 : 5 серной кислоты. Через 20 мин. к смеси прибавляют 3 *г* иодида калия, взбалтывают и выделившийся иод титруют 0,1 *N* раствором тиосульфата. Вблизи конечной точки титрования добавляют раствор крахмала.

Находят разность между взятым количеством миллилитров раствора перманганата и затраченным на титрование его избытка количеством миллилитров тиосульфата. 1 *мл* 0,1 *N* раствора $KMnO_4$ соответствует 0,003450 *г* $NaNO_2$.

Приготовление раствора. 0,1500 *г* $NaNO_2$ ресторяют в воде и разбавляют в мерной колбе водою до объема 1 *л*. 1 *мл* раствора соответствует 0,1 *мг* NO_2^-.

Раствор нитрита долго не сохраняется. Разбавление в 10 или 100 раз производят водой, проверенной на отсутствие нитритов незадолго до использования.

Олово

Sn Ат. вес 118,69

Олово определяют в виде восстановленной силикомолибденовой кислоты. Для определения малых количеств применяют дитиол (1-метил-3,4-димеркаптобензол) или гематоксилин.

Исходные вещества. *Хлорид двухвалентного олова* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (мол. вес 225,62; Sn — 52,6%; $SnCl_2$ — 84,04%). Водные растворы гидролизуются. (О свойствах см. на стр. 70.)

Олово металлическое гранулированное.

Контроль чистоты исходных веществ. Около 0,4 *г* хлористого олова растворяют в 20 *мл* горячего раствора железо-аммонийных квасцов и нагревают до кипения. Раствор квасцов готовят растворением 10 *г* препарата в 100 *мл* разбавленной 1 : 3 соляной кислоты. После растворения навески $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ раствор разбавляют водой до 300 *мл*, прибавляют 10—15 *мл* смеси Рейнгардта и оттитровывают 0,1 *N* раствором $KMnO_4$. 1 *мл* 0,1 *N* раствора $KMnO_4$ соответствует 0,01128 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. Параллельно проводят глухой опыт со всеми применяемыми реактивами.

Приготовление раствора. Из хлорида(II) олова 1,901 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 20 *мл* разбавленной 1 : 1 соляной кислоты при слабом нагревании и по охлаждении раствор разбавляют в мерной колбе водой до 1 *л*. 1 *мл* раствора соответствует 1 *мг* Sn.

Из металлического олова. 1 *г* измельченного олова растворяют в 20 *мл* концентрированной соляной кислоты при нагревании на песчаной бане, не доводя до кипения. Растворение значительно ускоряется в присутствии металлической платины. После растворения олова раствор охлаждают, переводят в мерную колбу и разбавляют водой до 1 *л*. 1 *мл* раствора соответствует 1 *мг* Sn.

Раствор, содержащий 0,1 *мг/мл* Sn, приготовляют растворением 0,1 *г* металлического олова, как описано выше, но разбавляют его в мерной колбе емк. 1 *л* разбавленной 1 : 1 соляной кислотой.

Стандартные растворы рекомендуется приготовлять из порошка олова. Для получения порошка кусочки или стружку олова нагревают в фарфоровой чашке до размягчения и растирают его фарфоровым пестиком. При температуре начала плавления (232° С) олово становится хрупким.

Платина

Pt **Ат. вес 195,09**

Исходным веществом для приготовления стандартного раствора является *металлическая платина.*

Приготовление раствора. 0,1 *г* платины растворяют при нагревании в стакане в нескольких миллилитрах смеси HNO_3 и HCl и упаривают досуха. Добавляют 5 *мл* концентрированной соляной кислоты, 0,1 *г* хлорида натрия и снова выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 20 *мл* разбавленной 1 : 1 соляной кислоты в мерной колбе емк. 100 *мл* и разбавляют водой до метки. Перед употреблением раствор в мерной колбе разбавляют в 10 раз разбавленной 1 : 1 соляной кислотой. 1 *мл* раствора содержит 0,1 *мг* Pt.

Рений

Re **Ат. вес 186,2**

Рений определяют фотометрически в виде роданидных комплексов желтого цвета.

Исходные вещества. *Рений металлический* — коричнево-черный порошок. Пл. 10,4. Плотность рениевого стержня 21,04. Азотная кислота растворяет рений с образованием рениевой кислоты.

Перренат калия $KReO_4$ (мол. вес 289,3) — белое кристаллическое вещество. Пл. 4,89.

Приготовление раствора. 1) 0,1 *г* металлического рения растворяют в 10 *мл* азотной кислоты (1 : 1), добавляют 8 *мл* концентрированной серной кислоты и выпаривают до паров H_2SO_4, охлаждают, смывают стенки стакана водою и снова выпаривают до паров H_2SO_4. Выпаривание повторяют 3 раза до полного удаления азотной кислоты. По охлаждении раствор разбавляют водою до 1 *л*. 1 *мл* раствора содержит 0,1 *мг* Re.

2) 0,1 *г* Re сплавляют с Na_2O_2 в корундизовом тигле. В тигель засыпают 3—4 *г* Na_2O_2, переводят в него навеску рения, перемешивают стеклянной палочкой и насыпают сверху еще 2—3 *г* Na_2O_2. Сплавляют на газовой горелке, постепенно повышая температуру до получения прозрачного плава. По охлаждении плав выщелачивают водой и осторожно приливают серную кислоту (1 : 1) до полного просветления раствора. Содержимое стакана переводят в мерную колбу емк. 1 *л* и доводят водой до метки. 1 *мл* раствора содержит 0,1 *мг* Re.

3) 0,0155 *г* $KReO_4$ растворяют в воде, добавляют 5 *мл* 6 *N* раствора серной кислоты и разбавляют водой до 100 *мл* в мерной колбе. 1 *мл* раствора соответствует 0,1 *мг* Re.

Перед использованием растворы разбавляют в 10 раз водой.

Свинец

Pb **Ат. вес 207,19**

Свинец определяют фотометрически по синему окрашиванию, образующемуся при взаимодействии двуокиси свинца с тетраметилдиаминофенилметаном (1%-ный раствор в ледяной уксусной кислоте). Небольшие количества свинца определяют в виде сульфида свинца в уксуснокислом или щелочном растворе или в виде дитизоната.

Исходные вещества. *Хлорид свинца* $PbCl_2$ (мол. вес 278,10, Pb — 74,50%) — мелкие иглы или листочки с шелковистым блеском.

Плохо растворим в холодной воде (0,64 *г* в 100 *мл* при 0° С), лучше — в горячей (3,3 *г* при 100° С); нерастворим в этаноле и эфире. Растворимость $PbCl_2$ в растворах соляной кислоты, по концентрации не превышающих 10%, уменьшается, а при содержании HCl выше 10% — увеличивается. Насыщенный раствор $PbCl_2$ в концентрированной соляной кислоте при разбавлении частично выделяет $PbCl_2$. Для приготовления стандартного раствора препарат перекристаллизовывают из кипящей воды, сушат при 105° С и сохраняют в плотно закрытых банках.

Нитрат свинца $Pb(NO_3)_2$ (мол. вес 331,20); Pb — 62,56%; PbO — 67,39%) — бесцветное кристаллическое вещество.

Растворимость нитрата свинца в 100 *мл* воды: 36,4 *г* при 0° С;

121,7 *г* при 100° С. Нерастворим в этаноле. При температуре выше 200° С $Pb(NO_3)_2$ начинает разлагаться на PbO, NO_2 и O_2.

Для перекристаллизации 150 *г* $Pb(NO_3)_2$ (ч. или техн.) растворяют в 150 *мл* воды при нагревании. Раствор фильтруют и добавляют к фильтрату 2 *мл* концентрированной азотной кислоты. Раствор охлаждают, выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием.

Имеющиеся в продаже препараты содержат 99% $Pb(NO_3)_2$. Сушат при 125—130° С и сохраняют в банке с притертой пробкой.

Свинец металлический высшей марки.

Контроль чистоты исходных веществ. 0,5—0,6 *г* нитрата свинца во взвешенном фарфоровом тигле осторожно прокаливают при 400—450° С до постоянного веса. Взвешивают PbO, вес которой должен составлять 67,39% от $Pb(NO_3)_2$.

Приготовление раствора. Из хлорида свинца. 0,6711 *г* перекристаллизованного и высушенного $PbCl_2$ растворяют в воде, содержащей 0,5 *мл* концентрированной соляной кислоты, и разбавляют в мерной колбе водой до 1 *л*. 1 *мл* раствора соответствует 0,5 *мг* Pb.

Вследствие малой растворимости хлорида свинца в воде более концентрированный раствор приготовить нельзя. Для приготовления раствора, содержащего 1 *мг* Pb в 1 *мл*, 1,342 *г* хлорида свинца растворяют в 500 *мл* разбавленной 1 : 1 соляной кислоты и разбавляют в мерной колбе водой до 1 *л*.

Из нитрата свинца. 1,598 *г* $Pb(NO_3)_2$ растворяют в воде и разбавляют водой в мерной колбе до 1 *л*. 1 *мл* раствора соответствует 1 *мг* Pb.

Из металлического свинца. 1,0 *г* свинца в виде тонкой стружки растворяют в 20 *мл* разбавленной 1 : 1 азотной кислоты. Раствор выпаривают до 2—3 *мл*, добавляют 15 *мл* концентрированной соляной кислоты и снова выпаривают до 2—3 *мл*. Выпаривание раствора с соляной кислотой повторяют еще 2 раза. К полученному раствору хлорида свинца прибавляют 250 *мл* разбавленной 1 : 1 соляной кислоты. Если при этом выделятся кристаллы хлорида свинца, их растворяют подогреванием. Раствор переводят в мерную колбу емк. 1 *л*, добавляют еще 250 *мл* разбавленной 1 : 1 соляной кислоты, охлаждают и разбавляют водой до метки. 1 *мл* раствора соответствует 1 *мг* Pb

Селен

Se **Ат. вес 78,96**

Селен определяют фотометрически в виде красно-оранжевого коллоидного раствора, стабилизованного желатином или гуммиарабиком. Применяются также другие методы.

Исходным веществом для приготовления стандартного раствора является *селен* — блестящие серо-черные хрупкие палочки или черный кристаллический порошок. Пл. 4,8. Малоустойчивая модификация аморфного селена красного цвета переходит при нагревании в обычную черную модификацию.

Имеющиеся в продаже препараты содержат не менее 99,5% Se.

Селен растворяется при нагревании в азотной кислоте, давая растворимую селенистую кислоту H_2SeO_3.

Приготовление раствора. 0,1 *г* Se растворяют в 10 *мл* концентрированной азотной кислоты и раствор выпаривают досуха. После охлаждения добавляют 20 *мл* концентрированной соляной кислоты и разбавляют водой в мерной колбе емк. 100 *мл* до метки. Перед использованием раствор разбавляют в 10 раз разбавленной 1 : 4 соляной кислотой. 1 *мл* раствора содержит 0,1 *мг* Se.

Сурьма

Sb **Ат. вес 121,75**

Сурьму определяют фотометрически в виде желтого комплексного соединения с пиридином и иодид-ионом в кислых растворах ($C_5H_5N \cdot HJ \cdot SbJ_3$) в виде желтого иодидного комплекса, с кристаллическим фиолетовым или метиловым фиолетовым, родамином в кислых растворах в присутствии Cl-ионов и другими методами.

Исходные вещества. *Сурьма металлическая* в виде тонкого порошка. Металл — блестящие кристаллы; легко измельчается в порошок черного цвета. Нерастворима в HCl, H_2F_2 и в разбавленной H_2SO_4. Растворима в смеси HCl и HNO_3, в смеси азотной и винной кислот и в концентрированной серной кислоте при нагревании.

Калий сурьмяновиннокислый $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 0,5H_2O$ (антимонилтартрат калия, виннокислый антимонил-калий, рвотный камень; мол. вес 333,93; Sb — 36,46%; Sb_2O_3 — 43,65% — бесцветные кристаллы, выветривающиеся на воздухе. Растворимость в 100 *мл* воды — 2,7 *г* при 30° С.

Контроль чистоты исходных веществ. 1) 0,5—0,6 *г* сурьмяновиннокислого калия растворяют в 100 *мл* воды, добавляют 15 *мл* 5%-ного раствора бикарбоната натрия и несколько миллилитров раствора крахмала. Титруют 0,1 *N* раствором иода до появления синего окрашивания. 1 *мл* 0,1 *N* раствора иода соответствует, 0,016697 *г* $K(SbO)C_4H_4O_6$ или 0,007288 *г* Sb_2O_3, или 0,006088 *г* Sb.

2) 0,5—0,7 *г* сурьмяновиннокислого калия растворяют в 20 *мл* воды, нагревают до кипения и осаждают сурьму аммиаком. Нагревают 5—10 мин., осадок отфильтровывают и промывают водой. Осадок с фильтром сушат во взвешенном тигле, прокаливают при температуре 850—900° С до постоянного веса. Взвешивают Sb_2O_3. Прока-

ливание осадка при 800—850° С дает четырехокись сурьмы Sb_2O_4, при температуре выше 900° С начинается возгонка Sb_2O_3. Коэффициент пересчета Sb_2O_3 на Sb — 0,8353.

Приготовление раствора. Из металлической сурьмы. 0,1 *г* хорошо истертой в порошок металлической сурьмы растворяют в 20 *мл* концентрированной серной кислоты при сильном нагревании. По охлаждении раствор разбавляют водой до 200—250 *мл*, добавляют к нему 80 *мл* концентрированной серной кислоты, переводят в мерную колбу емк. 1 *л*, охлаждают и разбавляют водой до метки. 1 *мл* раствора содержит 0,1 *мг* Sb. Для приготовления раствора, содержащего 1 *мг/мл*, растворяют 1 *г* металлической сурьмы в 50 *мл* концентрированной серной кислоты при сильном нагревании. По охлаждении раствора выпадают соли, их растворяют, добавляя понемногу воды и хорошо перемешивая стеклянной палочкой. В мерную колбу емк. 1 *л* наливают 50 *мл* концентрированной серной кислоты (или 100 *мл* разбавленной 1 : 1), переводят раствор сурьмы в колбу, разбавляют водой, дают ему охладиться и доводят до метки.

Из сурьмяновиннокислого калия. 0,2743 *г* соли помещают в мерную колбу емк. 1 *л* и растворяют в разбавленной 1 : 9 серной кислоте, затем добавляют ту же кислоту до метки. 1 *мл* раствора содержит 0,1 *мг* Sb.

Тантал

Ta Ат. вес 180,948

Исходные вещества. *Пятиокись тантала* Ta_2O_5 (мол. в. 441,89) — белый порошок. Пл. 8,74. Нерастворима в азотной и соляной кислотах; мало растворима в концентрированной серной кислоте при нагревании; растворима в расплавленном пиросульфате калия и концентрированной фтористоводородной кислоте. Сплавляется со щелочами и карбонатом калия с образованием танталатов. Часто содержит примеси Nb_2O_5 и TiO_2.

Тантал металлический. Белый металлический или темно-серый порошок. Может быть в виде жести. Устойчив при обычной температуре в сухом и влажном воздухе. Очень устойчив по отношению к кислотам, напоминая платину. Нерастворим в азотной и соляной кислотах и в их смеси, даже при нагревании; растворим в смеси фтористоводородной и азотной кислот, а также в расплавленных щелочах. Разбавленная серная кислота на тантал не действует, концентрированная медленно растворяет его при нагревании.

При прокаливании, особенно в атмосфере кислорода, тантал легко сгорает, давая вначале темные продукты, переходящие затем в белую пятиокись тантала.

Приготовление раствора. Из пятиокиси тантала. 0,05 *г* Ta_2O_5 сплавляют с 12,5 *г* $NaHSO_4$ в кварцевом или платиновом тигле при температуре темно-красного каления. Сплавление длится долго. Можно сплавлять с $K_2S_2O_7$, добавляя в конце сплавления несколько капель H_2SO_4. Плав по остывании вместе с тиглем и крышкой помещают в стакан, содержащий 125 *мл* нагретого до кипения 15%-ного раствора винной кислоты, и растворяют при непрерывном помешивании до получения прозрачного раствора. Растворение плава при температуре не ниже 90° С продолжается примерно 30 мин. Раствор переводят в мерную колбу емк. 250 *мл* и разбавляют водой до метки. 1 *мл* раствора соответствует 0,2 *мг* Ta_2O_5.

Из тантала металлического: а) 0,05 *г* тантала растворяют в платиновой чашке в 2—3 *мл* фтористоводородной кислоты, прибавляя по каплям концентрированную HNO_3. После полного растворения добавляют 2 *мл* концентрированной H_2SO_4 и выпаривают до паров H_2SO_4. По охлаждении раствор разбавляют 15%-ным раствором винной кислоты и переводят в мерную колбу емк. 500 *мл*, расходуя при этом 250 *мл* раствора винной кислоты. В мерной колбе раствор разбавляют водой до метки. 1 *мл* раствора содержит 0,1 *мг* Ta.

б) 0,0250 *г* танталовой жести прокаливают в платиновом тигле или чашке в муфельной печи при 500—600° С до полного окисления в Ta_2O_5 (15—20 мин.). Чашку изредка встряхивают. Полученную пятиокись тантала сплавляют с 3—5 *г* пиросульфата калия. Плав растворяют в 4%-ном растворе оксалата аммония при слабом нагревании. Раствор переводят в мерную колбу емк. 250 *мл* и доводят до метки 4%-ным раствором оксалата аммония.

1 *мл* раствора содержит 0,1 *мг* тантала.

Теллур

Te Ат. вес 127,60

Теллур определяют фотометрически в виде темно-коричневого коллоидного раствора, стабилизованного желатином или гуммиарабиком. Имеется ряд других методов.

Исходным веществом для приготовления стандартного раствора является *теллур* — хрупкое серое вещество кристаллического строения или серый порошок. По внешнему виду напоминает графит.

Растворим в азотной кислоте, смеси HNO_3 и HCl, NaOH, KCN, а также в концентрированной серной кислоте.

Приготовление раствора. 0,1 *г* Te растворяют в 10 *мл* концентрированной азотной кислоты и выпаривают раствор досуха. После охлаждения добавляют 20 *мл* концентрированной соляной кислоты и в мерной колбе емк. 100 *мл* разбавляют раствор водой до метки. По мере надобности этот раствор разбавляют в 10 раз соляной кислотой (1 : 4). 1 *мл* раствора содержит 0,1 *мг* Te.

Титан

Ti **Ат. вес 47,90**

Титан определяют фотометрически перекисью водорода в 5%-ной серной кислоте, а также хромотроповой кислотой и другими реагентами.

Исходные вещества. *Сульфат трехвалентного титана* $Ti_2(SO_4)_3$ (мол. вес 383,98). Имеющийся в продаже препарат представляет собой 15%-ный раствор $Ti_2(SO_4)_3$ в разбавленной серной кислоте; имеет темно-фиолетовый цвет. При хранении на воздухе обесцвечивается вследствие окисления. Прозрачный бесцветный раствор $[Ti(SO_4)_2]$ также пригоден для приготовления стандартных растворов.

Хлорид трехвалентного титана $TiCl_3$ (мол. вес 154,26). 15%-ный раствор в разбавленной соляной кислоте, имеет темно-фиолетовый цвет. Обесцвечивается при хранении на воздухе вследствие окисления.

Хлорид четырехвалентного титана $TiCl_4$ (мол. вес 189,71) — прозрачная жидкость с характерным запахом. На воздухе образует туман. Во влажном воздухе разлагается. В воде растворим с разложением, в соляной кислоте дает раствор титанохлористоводородной кислоты H_2TiCl_6. Имеющийся в продаже препарат содержит 99% $TiCl_4$, плотность колеблется в пределах 1,725—1,730.

Двуокись титана TiO_2 (мол. вес 79,90). Препарат (ч. д. а., содержит 99,5% TiO_2) — снежно-белый аморфный порошок, нерастворимый в воде; после прокаливания не растворяется в соляной и разбавленной серной кислотах, даже при кипячении. Очень чистый препарат можно получить из растворов $Ti(SO_4)_2$ и $TiCl_4$ осаждением гидроокиси титана $Ti(OH)_4$ аммиаком. Осадок промывают, сушат и прокаливают при 800—900° С до постоянного веса.

Двуокись титана (ч.) необходимо обработать для очистки от железа разбавленной 1 : 1 соляной кислотой. 20—30 *г* двуокиси титана помещают в стакан, заливают соляной кислотой (1 : 1) и нагревают на водяной бане 30—50 мин. Если кислота после этого окрасилась, то обработку повторяют. Кислоту сливают, остаток промывают 2—3 раза горячей водой, подкисленной соляной кислотой, фильтруют и промывают на фильтре чистой горячей водой до удаления Cl^--ионов. Затем остаток сушат и прокаливают без фильтра до постоянного веса.

Титан металлический — губка, стружка или порошок.

Фторотитанат калия $K_2TiF_6 \cdot H_2O$ (мол. вес 257,11)— белый кристаллический порошок. Мало растворим в холодной воде (в 100 *мл* 1,3 *г* при 20° С), легче растворяется в горячей. Растворим в разбавленных кислотах.

Приготовление раствора. Из растворов солей титана. 16 *мл* 15%-ного раствора $Ti_2(SO_4)_3$, 13 *мл* раствора $TiCl_3$ или 7 *мл* $TiCl_4$, соответствующих по содержанию 1 *г* TiO_2, разбавляют до 80—100 *мл* 5%-ным раствором серной кислоты, нагревают до кипения и окисляют трехвалентный титан прибавлением по каплям пергидроля или концентрированной азотной кислоты. Окрашенный в желтый цвет раствор кипятят до обесцвечивания и, если необходимо, фильтруют. Переводят раствор в мерную колбу и разбавляют 5%-ным (по объему) раствором серной кислоты до 1 *л*. Титр раствора устанавливают весовым методом.

Из двуокиси титана. 1,0 *г* двуокиси титана смешивают с 8—10 *г* бисульфата калия или пиросульфата калия в платиновом тигле и сплавляют на слабом пламени, нагревая тигель только до темно-красного каления до тех пор, пока содержимое тигля не станет совершенно однородным. После охлаждения тигель с плавом помещают в стакан, приливают 50—60 *мл* 10%-ной серной кислоты и нагревают до полного растворения плава, разминая его стеклянной палочкой. Если остался нерастворимый остаток, его отфильтровывают. Раствор переводят в мерную колбу емк. 1 *л* и разбавляют 5%-ной серной кислотой до метки.

Из металлического титана. Навеску (0,1 *г* или 1 *г*) растворяют в 50—100 *мл* серной кислоты (1 : 5). После растворения титана добавляют по каплям концентрированную азотную кислоту до обесцвечивания раствора и выпаривают до появления белых густых паров серной кислоты. По охлаждении смывают стекло и стенки стакана осторожно водой из промывалки и снова выпаривают до паров H_2SO_4. Раствор после охлаждения переводят в мерную колбу емк. 1 *л* и разбавляют 5%-ным (по объему) раствором серной кислоты до метки.

Раствор содержит 0,1 *мг* (или 1 *мг*) Ti в 1 *мл*.

Из фторотитаната калия. Около 3 *г* $K_2TiF_6 \cdot H_2O$ помещают в платиновую чашку, добавляют 80—100 *мл* концентрированной серной кислоты и выпаривают до появления густых паров H_2SO_4. По охлаждении стенки чашки смывают водой из промывалки и снова выпаривают до паров H_2SO_4. Операцию выпаривания повторяют не менее 3 раз для полного удаления фтора. Остаток в чашке разбавляют 5%-ной (по объему) серной кислотой, переводят в мерную колбу емк. 1 *л* и доводят до метки той же кислотой.

Раствор содержит приблизительно 1 *мг/мл* TiO_2. Титр раствора устанавливают весовым методом.

Установка титра раствора. Отбирают 50,0 *мл* приготовленного раствора в стакан, добавляют 50 *мл* воды, нагревают до кипения и осаждают гидроокись титана аммиаком, добавляя его по каплям до слабого запаха. Раствор с осадком нагревают и кипятят 2—3 мин. Когда осадок соберется на дне, его отфильтровывают через фильтр (белая лента) и промывают горячей водой. Фильтр с осадком сушат,

озоляют и прокаливают во взвешенном платиновом тигле до постоянного веса. Взвешивают TiO_2. Разделив полученный вес на 50, получают титр раствора (*г/мл*) TiO_2.

Уран

U **Ат. вес 238,03**

Уран определяют фотометрически с использованием арсеназо, перекиси водорода, ферродипиридиловым методом и др.

Исходным веществом для приготовления стандартных растворов служит *нитрат уранила* $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (мол. вес 502,13) — зеленовато-желтое кристаллическое вещество. Растворимо в воде. Имеющиеся в продаже реактивы ч. д. а. содержат не менее 99% $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Приготовление раствора. 2,109 *г* нитрата уранила растворяют в воде, переводят в мерную колбу емк. 1 *л* и доводят водой до метки. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* U. Титр контролируют весовым методом.

Для работы готовят раствор, содержащий 0,1 *мг/мл* U. Для этого отбирают пипеткой 100 *мл* раствора в мерную колбу емк. 1 *л* и разбавляют до метки 5%-ным раствором Na_2CO_3 (для определения с H_2O_2) или водой.

Проверка титра раствора. Отбирают пипеткой 25 *мл* раствора в стакан, добавляют воду до 100 *мл*. Нагревают до кипения, добавляют 5 *г* нитрата аммония, 2 капли раствора метилового красного и по каплям аммиак (1 : 1) до перехода окраски раствора в желтый цвет. Вводят немного мацерированной бумаги, перемешивают и после коагуляции осадок отфильтровывают через бумажный фильтр — белая лента. Осадок промывают горячим 2%-ным раствором NH_4NO_3 с добавкой аммиака. Осадок переносят во взвешенный тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 1000° С до постоянного веса. Взвешивают U_3O_8 (осадок черного или темно-зеленого цвета).

Фактор пересчета веса U_3O_8 на U — 0,8480.

Фосфор

P **Ат. вес 30,9738**

Фосфор определяют фотометрически в виде желтого или синего фосформолибдата, фосфорванадиймолибдата и т. д.

Исходные вещества. *Однозамещенный фосфат калия* KH_2PO_4 (дигидрофосфат калия; мол. вес 136,09; P — 22,76%; HPO_4^{2-} — 70,53%) — белое кристаллическое вещество. Растворим в воде, нерастворим в этаноле. При 96° С плавится, при охлаждении застывает в непрозрачную стекловидную массу метафосфата калия: $KH_2PO_4 \rightarrow KPO_3 + H_2O$.

Реактив сушат в эксикаторе над серной кислотой сутки.

Двузамещенный фосфат натрия $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (гидрофосфат натрия); мол. вес 358,14; P — 8,65%; P_2O_5 — 19,81%; HPO_4^{2-} — 26,80%) — бесцветное кристаллическое вещество. Быстро выветривается на воздухе. Хорошо растворим в воде, нерастворим в этаноле. При 38° С плавится в кристаллизационной воде. При нагревании до 100° С теряет кристаллизационную воду, при 250° С переходит в пирофосфат натрия $Na_4P_2O_7$. При кристаллизации из водного раствора при температуре выше 30° С выпадает семиводный кристаллогидрат $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$. Двенадцативодный кристаллогидрат получают путем перекристаллизации — горячий (80—90° С) насыщенный раствор фильтруют и затем охлаждают. Выделившиеся кристаллы переводят на воронку и дают жидкости стечь. После этого кристаллы высушивают при комнатной температуре между листами фильтровальной бумаги.

Растворимость гидрофосфата натрия в 100 *мл* воды: 7,81 *г* при 20° С; 88,8 *г* при 90° С.

Растертый в порошок препарат в сушильном шкафу за двое суток при 36—38° С (но не выше) теряет 10 молекул воды, превращаясь в $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$, также пригодный для приготовления стандартных растворов.

Для получения гидрофосфата натрия в фарфоровой чашке смешивают 12 *мл* концентрированной фосфорной кислоты и 65 *мл* воды (20%-ную H_3PO_4) и нагревают на водяной бане. Прибавляют небольшими порциями насыщенный раствор Na_2CO_3 до слабо-щелочной реакции по фенолфталеину. Горячий раствор фильтруют, фильтрат слегка упаривают и охлаждают. Выпавшие кристаллы обрабатывают, как описано выше.

Контроль чистоты исходного вещества. Однозамещенный фосфат калия. 2 *г* высушенного над серной кислотой препарата прокаливают во взвешенном платиновом тигле, постепенно повышая температуру, до постоянного веса. Взвешивают метафосфат калия KPO_3. Теоретическая потеря в весе составляет 13,24%.

Приготовление раствора. 1) 0,1418 *г* однозамещенного фосфата калия растворяют в воде и разбавляют в мерной колбе емк. 1 *л* водой до метки. 1 *мл* раствора соответствует 0,1 *мг* HPO_4^{2-}. Разбавлением 10 *мл* этого раствора до 1 *л* получают раствор, содержащий 0,001 *мг* HPO_4^{2-} в 1 *мл*.

0,4394 *г* реактива растворяют в воде и разбавляют до 1 *л* в мерной колбе водой. 1 *мл* раствора соответствует 0,1 *мг* P (или 0,2291 *г* P_2O_5).

1,9175 *г* KH_2PO_4 растворяют в воде, добавляют 10 *мл* концентрированной серной кислоты и в мерной колбе емк. 1 *л* разбавляют водой до метки. 1 *мл* раствора соответствует 1 *мг* P_2O_5.

2) 0,5046 *г* двузамещенного фосфата натрия растворяют в воде, прибавляют 100 *мл* 12,5%-ной азотной кислоты (пл. 1,07) и разбавляют водой в мерной колбе до 1 *л*. 1 *мл* раствора соответствует 0,1 *мг* P_2O_5.

1,1563 *г* $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ растворяют в воде и разбавляют в мерной колбе емк. 1 *л* до метки. 1 *мл* раствора соответствует 0,1 *мг* P.

Фтор

F Ат. вес 19,00

Фтор определяют по интенсивности изменения окраски цирконализаринового лака.

Исходным веществом для приготовления стандартного раствора служит *фторид натрия* NaF (мол. вес 41,99; F — 45,25%)—белое кристаллическое вещество. Пл. 2,79. Мало растворим в воде (4 *г* при 15° С, 5 *г* при 100° в 100 *мл* воды) и нерастворим в этаноле. Разъедает стекло. Очищают перекристаллизацией из водного раствора, осаждая этанолом. Сушат при 105—110° С в сушильном шкафу.

Хранят реактив и его растворы в парафинированных сосудах или в сосудах из органического стекла.

Приготовление раствора. 2,210 *г* фторида натрия растворяют в воде и разбавляют до 1 *л* водой в мерной колбе. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* F.

Раствор разбавляют в 100 раз свежеперегнанной водой, отбирая 10,0 *мл* раствора в мерную колбу емк. 1 *л* и доводят до метки. 1 *мл* раствора содержит 0,01 *мг* F.

Хром

Cr Ат. вес 51,996

Хром определяют фотометрически в виде хромата в щелочной среде, по желтой окраске (0,01—0,1 *мг* Cr_2O_3). Малые количества хрома (микрограммы) определяют дифенилкарбазидом, комплексоном III и т. д.

Исходные вещества. *Бихромат калия* $K_2Cr_2O_7$ (мол. вес 294,19; Cr_2O_3 — 51,67%) — оранжевые прозрачные кристаллы. Легко очищается перекристаллизацией из водного раствора. Устойчив в хранении.

Хромат калия K_2CrO_4 (мол. вес 194,20; Cr_2O_3 — 39,14%) —желтые прозрачные кристаллы. Пл. 2,73. Хорошо растворим в воде, нерастворим в этаноле, негигроскопичен и устойчив в хранении.

Приготовление раствора. а) 0,1936 *г* перекристаллизованного и высушенного при 130—150° С бихромата калия растворяют в воде и разбавляют водой в мерной колбе емк. 1 *л* до метки. 1 *мл* раствора соответствует 0,1 *мг* Cr_2O_3.

Для приготовления раствора, содержащего 0,1 *мг/мл* Cr, растворяют 0,2829 *г* $K_2Cr_2O_7$ в воде и разбавляют в мерной колбе до 1 *л*.

Перед применением растворы подщелачивают.

б) 0,2555 *г* хромата калия растворяют в воде и доводят объем водою до 1 *л*. Воду для приготовления раствора подщелачивают добавлением 2 *г* Na_2CO_3. 1 *мл* раствора соответствует 0,1 *мг* Cr_2O_3.

Для приготовления раствора, содержащего 0,1 *мг/мл* Cr, растворяют 0,3735 *г* K_2CrO_4 в воде и доводят объем в мерной колбе до 1 *л*.

Хлор

Cl Ат. вес 35,453

Хлор определяют нефелометрически в виде AgCl.

Исходным веществом для приготовления стандартного раствора служит *хлорид натрия* NaCl (мол. в. 58,443; Cl — 60,66%). Реактив (х. ч.) прокаливают в фарфоровой чашке при 500° С в муфельной печи 30—40 мин.; сохраняют в склянке с притертой пробкой или в эксикаторе.

(Об очистке см. на стр. 196.)

Приготовление раствора. 1,6484 *г* хлорида натрия растворяют в воде и разбавляют водой в мерной колбе емк. 1 *л* до метки. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* Cl^-.

Церий

Ce Ат. вес 140,12

Церий определяют фотометрически перекисью водорода в щелочной среде в присутствии комплексона III и глицерина, а также по желтому окрашиванию соединения четырехвалентного церия с лимонной кислотой в щелочной среде или по собственной желтой окраске церия (IV).

Исходные вещества. *Нитрат трехвалентного церия* $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (мол. вес 434,22; Ce — 32,27%) — бесцветное кристаллическое вещество. Хорошо растворимо в воде и ацетоне. Присутствие следов Pr и Dy придает реактиву красноватое окрашивание. При нагревании до 150° С теряет кристаллизационную воду. Выше 200° С разлагается.

Церий металлический.

Приготовление раствора. Около 2,6 *г* нитрата трехвалентного церия растворяют в воде, к которой добавлено 2 *мл* концентрированной азотной кислоты. Раствор доводят водой в мерной колбе емк. 1 *л* до метки. 1 *мл* раствора соответствует 1 *мг* Ce_2O_3. Титр раствора проверяют весовым методом. Раствор разбавляют: 20 *мл* отбирают в мерную колбу емк. 1 *л* и доводят 0,05 *N* раствором HNO_3 до метки. Раствор содержит 0,02 *мг* Ce_2O_3 в 1 *мл*.

Для приготовления раствора, содержащего 1 *мг* Се в 1 *мл*, берут навеску $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O \sim 3,1$ *г*.

Для приготовления раствора из металлического церия 1 *г* его растворяют в азотной кислоте и разбавляют до 1 *л*. Содержание азотной кислоты в растворе должно быть ~ 5% (по объему).

Титр раствора устанавливают весовым методом.

Проверка титра раствора. Отбирают две-три аликвотные части раствора по 50 *мл* в стаканы, разбавляют водой до 150 *мл*, нагревают почти до кипения и осаждают гидроокись церия концентрированным аммиаком, добавляя его до слабого запаха. Когда осадок скоагулирует, его охлаждают и отфильтровывают через бумажный фильтр — белая лента. Затем промывают на фильтре 3—4 раза водой с несколькими каплями аммиака. Фильтр с осадком переносят в стакан, в котором производилось осаждение, развертывают его на стенке и смывают осадок с фильтра струей горячего насыщенного на холоде (~ 10%-ного) раствора щавелевой кислоты. Фильтр опускают в стакан и разрывают стеклянной палочкой на мелкие кусочки. Раствор разбавляют водой так, чтобы на 100 *мл* приходилось 30 *мл* насыщенного раствора щавелевой кислоты.

Раствор нагревают до кипения и оставляют стоять в теплом месте (~ 60° С) в течение 2—3 час., затем оставляют на ночь при комнатной температуре.

Объемистый аморфный осадок гидроокиси церия переходит в кристаллический осадок оксалата церия.

На следующий день осадок отфильтровывают через бумажный фильтр — синяя лента, промывают 3—4 раза 1%-ным раствором щавелевой кислоты, подсушивают, переносят во взвешенный платиновый тигель, озоляют и прокаливают в муфельной печи при 1000° С до постоянного веса. Взвешивают CeO_2.

Фактор пересчета CeO_2 на Се — 0,8141; CeO_2 на Ce_2O_3 — 0,9535.

Цинк

Zn **Ат. вес 65,37**

Цинк определяют фотометрически в виде дитизоната.

Исходным веществом для приготовления стандартного раствора служит гранулированный металлический цинк.

Приготовление раствора. 1,0 *г* металлического цинка растворяют в стакане в 20 *мл* разбавленной 1 : 1 соляной кислоты или 35 *мл* разбавленной 1 : 5 серной кислоты при нагревании. Раствор переводят в мерную колбу емк. 1 *л* и доводят водой до метки. 1 *мл* раствора содержит 1 *мг* Zn.

Для приготовления нейтрального раствора хлорида или сульфата цинка в стакан помещают 1 *г* цинка, приливают 30,60 *мл* 1 *N* кислоты и оставляют стоять до полного растворения металла. Для ускорения растворения слегка подогревают.

Цирконий

Zr **Ат. вес 91,22**

Цирконий определяют фотометрически с использованием арсеназо, ализаринового красного или с пирокатехинфиолетовым.

Исходным веществом для приготовления стандартного раствора служит *хлорид цирконила* $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (хлорокись циркония; мол. вес 322,25) и *металлический цирконий*.

Хлорид цирконила — более кристаллическое вещество. Хорошо растворим в горячей воде (с разложением), хорошо растворяется в этаноле.

Приготовление раствора. 1) 0,1308 *г* хлорида цирконила помещают в мерную колбу емк. 100 *мл*, растворяют в 50 *мл* 5 *N* раствора HCl (418 *мл* концентрированной соляной кислоты смешивают с 582 *мл* воды) и разбавляют водой до метки. 1 *мл* раствора соответствует 0,5 *мг* ZrO_2.

Для работы отбирают 20,0 *мл* раствора $ZrOCl_2$ в мерную колбу емк. 100 *мл*, добавляют 40 *мл* 5 *N* раствора HCl и доводят водой до метки. 1 *мл* раствора соответствует 0,1 *мг* ZrO_2.

2) Для приготовления раствора, содержащего 1 *мг/мл* циркония, растворяют 0,8832 *г* $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в 20 *мл* концентрированной HCl и разбавляют в мерной колбе емк. 250 *мл* водой до метки. Далее разбавляют раствор в 10 или 100 раз 2%-ным раствором HCl в мерной колбе.

Титр раствора проверяют весовым методом. Для этого отбирают аликвотную часть раствора (до разбавления) и осаждают $Zr(OH)_4$ аммиаком. Осадок прокаливают и взвешивают ZrO_2.

3) 0,01 *г* циркониевой проволоки помещают в стакан емк. 100 *мл*, приливают 10 *мл* концентрированной серной кислоты и добавляют 1 *г* сухого сульфата калия. Стакан покрывают часовым стеклом и нагревают на плитке до появления густых паров серной кислоты.

После полного растворения циркония охлаждают содержимое стакана, разбавляют водой, нагревают до кипения и осаждают цирконий аммиаком. Дают осадку скоагулировать, осадок отфильтровывают и тщательно промывают водой с несколькими каплями аммиака. Затем его на фильтре растворяют в соляной кислоте (1 : 1) и снова осаждают гидроокись циркония аммиаком, отфильтровывают и промывают осадок на фильтре, как и в первый раз.

В стакан, в котором велось осаждение циркония, наливают 34 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и нагревают ее. Воронку с гидроокисью циркония помещают в горло литровой мерной колбы и растворяют гидроокись, в подогретой кислоте, фильтр промывают несколько раз горячей водой. По охлаждении раствор доводят водой до метки и перемешивают.

1 *мл* раствора содержит 0,1 *мг* Zr.

Глава IV

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РЕАКТИВОВ

Аммоний азотнокислый

(нитрат аммония)

NH_4NO_3 Мол. вес 80,04

Свойства. Бесцветные прозрачные кристаллы. Плавится при 169,7° С. При нагревании до 190° С и выше разлагается на воду и закись азота N_2O. Быстрое нагревание соли может вызвать взрыв.

Хорошо растворяется в воде, поглощая большое количество тепла (смешивание 1 в. ч. соли с 1 в. ч. воды при 15° С понижает температуру смеси до —10° С). Растворим в этаноле (4% при 20° С). Реактив гигроскопичен. Хранить рекомендуется в банках с притертой пробкой.

Получение. К раствору 45 *мл* концентрированной азотной кислоты в 60 *мл* воды добавляют понемногу концентрированный раствор аммиака до появления слабого запаха NH_3 (~ 58 *мл*), нагревают и фильтруют. Фильтрат упаривают на водяной бане до образования тонкой кристаллической пленки и охлаждают льдом. Выделившиеся кристаллы переносят на воронку и дают стечь маточному раствору. Сушат в воронке при 40—50° С. Выход — около 30 *г* (60%).

Маточный раствор упаривают и получают еще порцию нитрата аммония.

Чистота полученного реактива такая же, как и исходных веществ. Содержание NH_4NO_3 составляет не менее 98%.

Аммоний многосернистый

(полусульфид аммония)

$(NH_4)_2S_x$

Свойства. Существует только в растворе. Растворы имеют цвет от желтого до красного, в зависимости от числа атомов S в молекуле $(NH_4)_2S_x$. При длительном хранении на воздухе разлагается с выделением серы. При действии кислот выделяется H_2S и S.

Получение. Насыщают сероводородом 220 *мл* концентрированного аммиака до тех пор, пока проба желтоватого раствора не перестанет давать осадок $Mg(OH)_2$ с 5%-ным раствором $MgCl_2$. К полученному раствору добавляют 30 *г* мелкорастертой серы и дают стоять 1—2 суток, изредка взбалтывая раствор до почти полного растворения серы.

Аммоний сернокислый

(сульфат аммония

$(NH_4)_2SO_4$ Мол. вес 132,14

Свойства. Белое кристаллическое вещество. Хорошо растворим в воде; нерастворим в этаноле. Т. разл. 355° С.

Получение. К 270 *мл* концентрированного аммиака приливают при размешивании и охлаждении водой или снегом 850 *мл* 20%-ной серной кислоты. Полученный раствор должен иметь запах аммиака (в противном случае добавляют еще немного аммиака). Раствор нагревают до кипения, фильтруют и упаривают в фарфоровой чашке до консистенции жидкой кашицы и охлаждают до комнатной температуры. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают с отсасыванием, промывают холодной водой и сушат в теплом месте.

Аммоний хлористый

(хлорид аммочия)

NH_4Cl Мол. вес 53,49

Свойства. Белое кристаллическое вещество. Пл. 1,53. Хорошо растворим в воде, мало — в этаноле. При температуре 337,8° С диссоциирует на NH_3 и HCl, которые, улетучиваясь, вне сферы нагрева образуют белый «дым» хлорида аммония.

Получение. 150 *мл* концентрированного аммиака нейтрализуют 330 *мл* разбавленной 2 : 1 соляной кислоты в хорошо охлаждаемом снегом или льдом стакане. Аммиак может частично теряться (улетучиваться) вследствие разогревания, поэтому следует контролировать реакцию раствора. Если она оказывается кислой, то добавляют аммиак до слабощелочной реакции. Раствор нагревают до кипения и фильтруют. Фильтрат упаривают до появления кристаллической пленки и охлаждают ледяной водой. Выделившиеся кристаллы NH_4Cl отфильтровывают с отсасыванием, промывают небольшим количеством ледяной дистиллированной воды и сушат при комнатной температуре на стекле, прикрыв реактив листом фильтровальной бумаги.

Аскарит

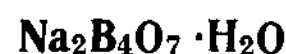
(натронный асбест)

Аскарит — волокнистый асбест, пропитанный едким натром. Представляет собой серые комочки различных оттенков. Применяют для поглощения CO_2 (поглощает не менее 20% CO_2).

П р и г о т о в л е н и е. 20 *г* кускового едкого натра смачивают пятью-шестью каплями воды в железном тигле, нагревают до плавления и небольшими порциями прибавляют 3 *г* прокаленного волокнистого асбеста. Нагревают до получения однородного плава и сливают его на железный лист. По охлаждении быстро разбивают массу на кусочки размером 2—4 *мм* и помещают их в банки, которые затем плотно закрывают корковыми пробками и заливают расплавленным парафином.

Можно готовить аскарит и другим методом. Сначала приготовляют раствор 1 в. ч. едкого натра в 1 в. ч. воды. К полученному раствору добавляют еще 2 в. ч. порошкообразного едкого натра и асбеста, пока последний не перестанет смачиваться. Полученную массу высушивают 4 час. при 150—180° С, прибавляя, если необходимо, еще асбест. Полученный аскарит разбивают на кусочки и упаковывают, как указано выше.

«Жженая бура». Моногидрат


$Na_2B_4O_7 \cdot H_2O$

Применяется в качестве плавня.

Кристаллический тетраборат натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ нагревают в платиновой чашке. Сначала она плавится, затем вспучивается и, теряя воду, переходит в пористую массу. Нагревание прекращают. Массу по охлаждении растирают и помещают в банку с притертой пробкой.

Моногидрат устойчив до 200° С. Последние следы воды полностью удаляются при 400—450° С.

Для получения безводного $Na_2B_4O_7$ моногидрат прокаливают в огнеупорном тигле при 900° С. Соль плавится и по охлаждении застывает в стекловидную массу безводного $Na_2B_4O_7$.

Плавень для корунда готовят перед употреблением путем растирания безводного карбоната натрия и плавленого $Na_2B_4O_7$ в отношении 2 : 1.

Известь натронная

С в о й с т в а. Белая пористая масса, состоящая из NaOH и $Ca(OH)_2$. Энергично поглощает воду и CO_2, превращаясь при этом в смесь Na_2CO_3 и $CaCO_3$.

Поглотительная способность — 20% CO_2. Применяют в виде зерен диаметром 7—10 *мм*.

П о л у ч е н и е. В большой фарфоровой чашке растворяют 135 *г* NaOH в 600 *мл* воды и сразу всыпают 1 *кг* свежепрокаленной CaO. Осторожно приливают раствор 65 *г* NaOH в 300 *мл* воды. Полученную монолитную массу после охлаждения дробят на куски и отсеивают от пыли. Хранят в банках с запарафинированными пробками.

Калий-натрий виннокислый

(сегнетова соль)


$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ Мол. вес 282,22

С в о й с т в а. Большие бесцветные кристаллы. При 70—80° плавится в кристаллизационной воде. При 100° С переходит в моногидрат $KNaC_4H_4O_6 \cdot H_2O$, при 130° С полностью теряет воду. При дальнейшем нагревании разлагается с выделением CO и H_2O, оставшаяся масса при прокаливании образует $KNaCO_3$. Соль хорошо растворима в воде и нерастворима в этаноле.

П о л у ч е н и е. К горячему раствору 89 *г* K_2CO_3 в 180 *мл* воды добавляют постепенно винную кислоту $H_2C_4H_4O_6$ (~ 90 *г*) до слабощелочной реакции по фенолфталеину. Затем добавляют 72 *г* Na_2CO_3 и снова винную кислоту до слабощелочной реакции по фенолфталеину. Пропускают H_2S для осаждения металлов сероводородной группы. Затем раствор кипятят для удаления H_2S, фильтруют и охлаждают. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают с отсасыванием и дважды перекристаллизовывают из горячей воды. Выход 150 *г*.

Калий-натрий углекислый


$KNaCO_3$ Мол. вес 122,10

С в о й с т в а. Белый порошок, растворимый в воде. Температура плавления его ниже, чем K_2CO_3 и Na_2CO_3.

П о л у ч е н и е. Смешивают 106 *г* $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, 72 *г* K_2CO_3 и 200 *мл* воды; нагревают до кипения при непрерывном размешивании. Раствор фильтруют, упаривают до кашицеобразного состояния, вещество отфильтровывают с отсасыванием в горячем виде и сушат при 80—90° С. Все операции проводят в фарфоровых чашках. Выход — 60—70%.

Калий иодноватокислый кислый

(биодат калия)

$KJO_3 \cdot HJO_3$ Мол. вес 389,91

Свойства. Биодат калия — бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде (1,3% при 15° С). Имеющиеся в продаже препараты содержат $100 \pm 0,2\%$ $KJO_3 \cdot HJO_3$.

Применяется для установки титра щелочей. Негигроскопичен. Сохраняется без изменений.

Получение. 26 *г* иодата калия растворяют в 125 *мл* воды при кипячении. Добавляют раствор 21 *г* иодноватой кислоты в 45 *мл* теплой воды с добавкой шести капель концентрированной соляной кислоты.

При охлаждении выделяются кристаллы биодата калия. Кристаллы отфильтровывают с отсасыванием, промывают холодной водой и повторяют перекристаллизацию три раза, при этом берут для растворения в три раза больший объем воды, чем вес соли.

Полученный препарат содержит 99,97—100,0% $KJO_3 \cdot HJO_3$.

Калий пиросернокислый

(пиросульфат калия)

$K_2S_2O_7$ Мол. вес 254,33

Свойства. Белая гигроскопическая кристаллическая масса. Легко растворим в воде с образованием $KHSO_4$. Т. пл. выше 440° С, но при 370—420° С начинается частичное разложение с выделением SO_3 и образованием K_2SO_4.

Получение. Нагревают в фарфоровой или платиновой чашке, при 250° С в муфельной печи или на слабом пламени горелки 500 *г* бисульфата калия (см. ниже):



$$2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O,$$

происходит вспенивание и выделение пузырьков водяного пара. Через 30 мин. температуру повышают до 320—340° С и нагревают расплавленную массу до прекращения выделения пузырьков и появления паров SO_3. Нагревание продолжают еще 5—10 мин., затем охлаждают, застывшую массу, легко вываливающуюся из чашки, разбивают на куски и помещают в банку с притертой пробкой. При длительном хранении пиросульфата калия пробку заливают парафином.

Калий сернокислый кислый

(бисульфат калия)

$KHSO_4$ Мол. вес 136,17

Свойства. Белое кристаллическое вещество, растворимое в воде с кислой реакцией. Из растворов выкристаллизовывается K_2SO_4. Плавится при 216° С, при 160—170° С начинает частично переходить в $K_2S_2O_7$.

Получение. 1) В платиновой чашке нагревают смесь 87 *г* K_2SO_4 и 26,6 *мл* концентрированной H_2SO_4 до тех пор, пока масса не расплавится и не станет прозрачной. Плав выливают в фарфоровую или платиновую чашку, охлаждаемую холодной водой. По затвердевании массу разбивают на куски и хранят в плотно закрытых банках.

2) К 40 *г* KCl добавляют 30 *мл* концентрированной H_2SO_4 и нагревают в платиновой чашке до прекращения выделения газообразного HCl. По охлаждении поступают, как указано выше.

Калий фосфорнокислый кислый однозамещенный

(дигидрофосфат калия)

KH_2PO_4 Мол. вес 136,09

Свойства. Бесцветное кристаллическое вещество. pH водных растворов 4,4—4,7.

Получение. К раствору 35 *мл* конц. H_3PO_4 (пл. 1,7) в 100 *мл* воды добавляют K_2CO_3 или KOH до нейтральной реакции (слабофиолетовой окраски бумажки конго). Раствор нагревают 1 час., фильтруют, упаривают до пл. 1,32, охлаждают и отфильтровывают с отсасыванием выделившиеся кристаллы.

Калий фтористый

(фторид калия)

$KF \cdot 2H_2O$ Мол. вес 94,10

KF Мол. вес 58,10

Свойства. $KF \cdot 2H_2O$ — бесцветное кристаллическое вещество. При 41° С плавится в кристаллизационной воде. На воздухе кристаллы расплываются. Хорошо растворим в воде, нерастворим в этаноле. Водные растворы имеют щелочную реакцию и разъедают стекло.

Получение. К 100 *мл* разбавленной 1 : 1 фтористоводородной кислоты (15—20% H_2F_2) добавляют K_2CO_3 (около 50—70 *г*) до слабокислой реакции. Если раствор оказался щелочным, добавляют еще немного фтористоводородной кислоты. Раствор фильтруют

и упаривают до объема 80 *мл*. При охлаждении до 20—25° С выпадают кристаллы $KF \cdot 2H_2O$. Соль отфильтровывают и отжимают между листами фильтровальной бумаги. Полученный препарат хранят в парафинированных стеклянных банках.

Безводный KF получают нагреванием $KF \cdot 2H_2O$ при 130—150° С в медных чашках при перемешивании медным прутком.

Калий фтористый кислый

(бифторид калия)

KHF_2 Мол. вес 78,11

Свойства. Бесцветные кристаллы. Во влажном воздухе притягивает воду и выделяет пары H_2F_2. При нагревании выше 310° С выделяет H_2F_2, переходя в KF.

Получение. Концентрированную фтористоводородную кислоту нейтрализуют в платиновой чашке постепенным добавлением K_2CO_3 до прекращения шипения. К концу нейтрализации масса густеет, ее перемешивают платиновым шпателем. По окончании нейтрализации добавляют еще фтористоводородной кислоты столько, сколько ее было взято первоначально. Раствор упаривают сначала на водяной бане, затем на песчаной до начала кристаллизации и охлаждают. Кристаллы промывают этанолом и высушивают при комнатной температуре.

Бифторид калия можно получить добавлением H_2F_2 к насыщенному раствору KF; при этом бифторид калия выпадает в виде мелких кристаллов.

Препарат хранят в парафинированной стеклянной посуде.

Кальция окись

CaO Мол. вес 56,08

Свойст[redacted] Белый порошок. Из воздуха поглощает воду и CO_2, увеличиваясь в объеме, переходит в $Ca(OH)_2$ и затем в $CaCO_3$. Применяется для осушения газов, спиртов и т. д.

Получение. Карбонат кальция (х. ч. или ч. д. а.) прокаливают в платиновой чашке при температуре 970—1050° С в течение 2—3 час. в муфельной печи. По охлаждении в эксикаторе препарат сохраняют в плотно закрывающихся банках.

CaO можно получить также прокаливанием оксалата или нитрата кальция. Чистота полученного препарата зависит от чистоты исходных продуктов.

CaO для технических целей можно получить прокаливанием мрамора.

Кальций углекислый

(карбонат кальция)

$CaCO_3$ Мол. вес 100,09

Свойства. Белый кристаллический порошок. Очень мало растворим в воде, растворим в кислотах. Вода, насыщенная CO_2, растворяет $CaCO_3$ в значительном количестве (образование бикарбоната).

Очистка. $CaCO_3$ может быть очищен от щелочных металлов отмыванием водой. Для этого $CaCO_3$ тщательно растирают и обрабатывают в большом стакане 4—6-кратным по весу количеством горячей воды, перемешивают 10—15 мин. и дают отстояться. Осторожно сливают воду и повторяют промывку осадка еще 5—6 раз горячей водой. Осадок отфильтровывают с отсасыванием на воронке и высушивают на воздухе. Если карбонат кальция осаждается очень медленно, то добавляют раствор карбоната аммония. Для приготовления стандартных растворов препарат сушат при 105° С до постоянного веса.

Получение. Приготовляют растворы 100 *г* $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ в 200 *мл* воды и 47 *г* $(NH_4)_2CO_3$ в 200 *мл* воды. К каждому раствору добавляют по 10 *мл* другого. Осадки отфильтровывают, и оба фильтрата одновременно и с одинаковой скоростью медленно переливают в большой стакан с 200 *мл* воды. Хорошо перемешивают и образовавшемуся осадку $CaCO_3$ дают отстояться. Проверяют полноту осаждения, добавляя в случае необходимости еще немного раствора $(NH_4)_2CO_3$. Осадок $CaCO_3$ отфильтровывают с отсасыванием и промывают дистиллированной водой до полного удаления иона NO_3^- (проба с дифениламином). Промытый $CaCO_3$ сушат при 110° С. Выход — 36 *г* с содержанием 99,96% $CaCO_3$.

Мурексид

$C_8H_8O_6N_6 \cdot H_2O$ Мол. вес 302,203

Свойства. Мурексид — аммонийная соль пурпуровой кислоты (пурпурат аммония) представляет собой темнокрасный порошок, плохо растворимый в воде (см. стр. 211).

Получение. К 4 *г* мочевой кислоты (2, 6, 8-триоксипурпурин $C_5H_4O_3N_4$; мол. вес 168,11, белые кристаллы без вкуса и запаха) прибавляют небольшими порциями при непрерывном помешивании в фарфоровой чашке 10 *мл* концентрированной азотной кислоты (тяга!). По окончании бурной реакции чашку ставят на кипящую водяную баню и продолжают размешивать жидкую массу. Раствор упаривают при размешивании до прекращения выделения пузырьков газов и превращения продукта реакции в однородную массу желтовато-кремового цвета.

Чашку снимают с бани, дают немного остыть и в еще теплую массу добавляют 2 *мл* разбавленного 1 : 2 аммиака и быстро перемешивают. Вся масса при этом окрашивается в пурпурно-красный цвет.

Чашку снова ставят на водяную баню и упаривают при размешивании до тех пор, пока масса, ставшая от добавления аммиака жидкой, станет несколько вязкой и при охлаждении на палочке будет застывать в хрупкую массу.

Полученную темно-пурпурного цвета массу в нагретом состоянии отделяют шпателем от стенок чашки и переносят в ступку, в которой находится 30—40 *г* растертого хлорида (или сульфата) натрия, растирают до получения однородной массы.

Препарат применяют как индикатор при комплексометрических титрованиях, хранят в банке темного стекла.

Натрий пиросернокислый

(пиросульфат натрия)

$Na_2S_2O_7$ Мол. вес 222,101

Свойства. Белая плотная масса. Легко растворим в воде. Т. пл. 402° С. При нагревании выше 370° С начинает отщепляться SO_3.

Получение. В платиновой чашке нагревают бисульфат натрия $NaHSO_4$ сначала до плавления (180° С) или продажный $NaHSO_4 \cdot H_2O$ до 200—250° С, а затем до выделения паров SO_3, которым дают выделяться 5—10 мин., затем плав охлаждают, разбивают на куски и помещают в банку с притертой пробкой.

Реакцию можно вести и в фарфоровой чашке. В этом случае расплавленную соль переливают в фарфоровую ступку, по охлаждении соль дробят на куски и упаковывают в банки.

Натрий пирофосфорнокислый

(пирофосфат натрия)

$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ Мол. вес 446,051

$Na_4P_2O_7$ Мол. вес 265,901

Свойства. Кристаллогидрат — бесцветные, блестящие кристаллы; безводный пирофосфат натрия — белая масса. Водный раствор имеет щелочную реакцию; при кипячении кислых растворов переходит в Na_2HPO_4.

Получение. Кристаллический двузамещенный фосфат натрия $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ помещают в фарфоровую чашку, прикрывают ее часовым стеклом для предохранения от разбрызгивания и нагревают при 120—130° С в течение 4—5 час. для удаления кристаллизационной воды. Затем соль прокаливают 2—3 час. при 550—600° С, изредка перемешивая. Прокаливание продолжают до тех пор, пока проба, растворенная в воде, будет давать с раствором $AgNO_3$ чисто белый осадок. Полученный препарат — безводный пирофосфат натрия.

Для получения кристаллогидрата прокаленную соль растворяют при 70—75° С в воде, упаривают при этой же температуре до образования сплошной кристаллической пленки и медленно охлаждают до 20° С. Кристаллы отфильтровывают с отсасыванием, промывают, сушат и помещают в банку с притертой пробкой.

Натрий сернокислый кислый

(бисульфат натрия)

$NaHSO_4 \cdot H_2O$ Мол. вес 138,073

$NaHSO_4$ Мол. вес 120,058

Свойства. $NaHSO_4$ — прозрачные кристаллы. Мутнеет на воздухе, но не гигроскопичен. Т. пл. 186° С.

$NaHSO_4 \cdot H_2O$ — крупные бесцветные гигроскопичные кристаллы. Хорошо растворим в воде с сильнокислой реакцией. Т. пл. 58,5° С. При нагревании теряет воду и переходит в пиросернокислый натрий.

Получение. 90 *г* кристаллического сульфата натрия ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) растворяют в 140 *мл* разбавленной 1 : 5 серной кислоты. Раствор упаривают на водяной бане и охлаждают. Выделившиеся кристаллы $NaHSO_4 \cdot H_2O$ отфильтровывают с отсасыванием и переносят в банку с притертой пробкой.

Для получения безводного бисульфата натрия нагревают смесь 71 *г* Na_2SO_4 с 27 *мл* (49 *г*) концентрированной серной кислоты до полной прозрачности. Расплавленную массу выливают в фарфоровую или платиновую чашку, охлаждаемую водой. По затвердевании вещество разбивают на куски и хранят в банке.

Реактив Грисса

Применяют для фотометрического определения нитратов. Готовят два раствора: 1) 0,1 *г* 1-нафтиламина х. ч. растворят в 100 *мл* воды при кипячении. К охлаждаемому раствору прибавляют 5 *мл* ледяной уксусной кислоты (или 6 *мл* 80%-ной или 10 *мл* 50%-ной). 1-нафтиламин — белое кристаллическое вещество с неприятным запахом ($1\text{-}C_{10}H_7NH_2$, мол. вес. 143,19).

2) 1 *г* сульфаниловой кислоты растворяют в 100 *мл* воды. Сульфаниловая кислота — белое кристаллическое вещество без запаха [$C_6H_4(NH_2)SO_3H$, мол. вес 173,19].

Растворы смешивают перед использованием в равных объемах. Хранят в плотно закрытых склянках. Допустима лишь слабо-розовая окраска смеси. Она должна стать незаметной при разбавлении 1 : 40. Если окраска более интенсивна, то ее устраняют взбалтыванием с цинковой пылью. Отстоявшийся бесцветный раствор отбирают пипеткой.

Реактив Несслера

(смесь K_2HgJ_4 с KOH)

Реактив Несслера представляет собой бледно-желтую жидкость; разлагается на свету. С ионами NH_4^+ дает красно-бурый осадок или буроватое окрашивание (при малых количествах NH_4^+).

Приготовление. К раствору 13 *г* иода калия в 25 *мл* воды прибавляют при непрерывном размешивании холодный насыщенный раствор $HgCl_2$ до появления небольшой мути, которую отфильтровывают и прибавляют раствор едкого кали (55 *г* KOH в 150 *мл* воды, см. ниже).

После добавления едкого кали раствор разбавляют водой до 250 *мл*, размешивают и прибавляют по каплям, при непрерывном помешивании, насыщенный раствор $HgCl_2$ до появления едва заметного неисчезающего желтоватого осадка. Дают осадку отстояться в закрытой склянке и сливают прозрачный раствор декантацией. Реактив должен иметь желтоватый цвет.

Раствор сохраняют в закрытой склянке в темном месте.

Раствор едкого кали готовят растворением 55 *г* KOH в 150 *мл* воды. Раствору дают стоять до полной прозрачности, плотно закрыв склянку пробкой. Прозрачный раствор сливают декантацией или сифоном.

Иногда готовят реактив Несслера следующим образом. Растворяют 45,5 *г* HgJ_2 и 34,9 *г* KJ в возможно малом количестве воды, прибавляют 112 *г* едкого кали (~146 *мл* отстоявшегося 50%-ного раствора KOH, пл. 1,510) и разбавляют водой до 1 *л*. Через неделю раствор пригоден для использования.

Для контроля реактива Несслера к 10 *мл* воды прибавляют 0,5 *мл* стандартного раствора хлорида аммония, содержащего 0,01 *мг/мл* NH_4^+, и 0,5 *мл* реактива Несслера. Через 1 мин. должна появиться буроватая окраска.

Смесь Эшка

(смесь окиси магния и безводного карбоната натрия)

Свойства. Белый рыхлый порошок. Содержание серы в исходных реактивах не должно превышать 0,02%. Применяют при определении серы в угле.

Приготовление. Смешивают 200 *г* Na_2CO_3 (х. ч.) с 400 *г* MgO, тщательно перемешивают в ступке и просеивают через тонкое шелковое сито.

Цинка окись

ZnO Мол. вес 81,37

Свойства. Белый порошок с желтоватым оттенком. Термостойка, при нагревании становится лимонно-желтой, при охлаждении принимает прежний цвет. Возгоняется при 1800° С.

Получение. Растворяют 100 *г* кристаллического нитрата цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 300 *мл* воды, добавляют 5 *мл* раствора $(NH_4)_2S$ и оставляют стоять на сутки, изредка перемешивая.

Фильтруют и к фильтрату добавляют при перемешивании концентрированный аммиак (~55 *мл*) до полного осаждения цинка. Осадок $Zn(OH)_2$ отфильтровывают с отсасыванием, промывают 8—10 раз горячей водой, порциями по 50—60 *мл* и отсасывают насухо. Влажный $Zn(OH)_2$ помещают тонким слоем в фарфоровую чашку и сушат при 100—120° С, часто перемешивая. Затем осадок прокаливают 3—4 часа при 500—550° С.

Для получения кристаллического нитрата цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ растворяют небольшими порциями 125 *г* гранулированного цинка в подогретой до 50° С смеси 450 *мл* воды с 320 *мл* концентрированной азотной кислоты в фарфоровой чашке. По растворении и отстаивании фильтруют. Фильтрат упаривают до пл. 1,61 и охлаждают до 5—10° С при частом перемешивании. Кристаллы отсасывают и помещают в банку с притертой пробкой.

Глава V
СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВИДЫ ПРЕПАРАТИВНЫХ РАБОТ

ПРИГОТОВЛЕНИЕ МОЮЩИХ СРЕДСТВ

Хромовая смесь

Хромовая смесь представляет собой 5%-ный раствор бихромата калия в концентрированной серной кислоте (по весу). 9,2 *г* растертого в порошок бихромата калия всыпают в фарфоровую чашку, приливают 100 *мл* концентрированной серной кислоты и нагревают на водяной бане при помешивании стеклянной палочкой до полного растворения $K_2Cr_2O_7$.

Можно пользоваться также раствором $Na_2Cr_2O_7$ в разбавленной серной кислоте. 6 *г* бихромата натрия растворяют в 100 *мл* воды и прибавляют 100 *мл* концентрированной серной кислоты.

Хромовую смесь можно приготовить из хромового ангидрида. 85 *г* CrO_3 растворяют в 120 *мл* воды и приливают 500 *мл* концентрированной серной кислоты.

Готовят также раствор бихромата калия в азотной кислоте. 20 *г* $K_2Cr_2O_7$ растворяют в 100 *мл* концентрированной азотной кислоты. Смесь обладает хорошим моющим действием без подогревания и устойчива длительное время.

Применение. Хромовая смесь является одним из лучших моющих средств, так как хроматы в кислом растворе представляют сильные окислители.

Если посуда плохо отмывается от загрязнений водой (при споласкивании на стенках остаются капли воды), то ее моют слегка подогретой (~50° С) хромовой смесью. В загрязненную посуду, сполоснутую водой, наливают на 1/3—1/4 объема хромовой смеси и осторожно смачивают ею внутренние стенки. Затем хромовую смесь вливают обратно в сосуд, в котором она хранится; посуде дают постоять несколько минут, затем обмывают водопроводной водой и, наконец, споласкивают дистиллированной водой.

Если посуда загрязнена парафином, керосином, воском, минеральными маслами и продуктами перегонки нефти, хромовую смесь

применять бесполезно. Не следует также мыть хромовой смесью посуду, загрязненную солями бария, так как образующийся в этом случае сульфат бария очень трудно удаляется со стенок.

Пипетки моют хромовой смесью, засасывая ее при помощи резиновой груши (ни в коем случае не ртом!) или погружая пипетки в хромовую смесь в высоком цилиндре. При этом пипетки погружают в хромовую смесь сначала одним концом, а затем другим. Уровень хромовой смеси в цилиндре должен быть таким, чтобы смачивалось не менее половины длины пипетки.

Сильно загрязненную и неудобную для мойки посуду (пипетки, бюретки и т. д.) оставляют заполненными хромовой смесью на несколько часов (иногда на ночь).

После длительного (многократного) употребления цвет хромовой смеси переходит из темно-оранжевого в темно-зеленый. Такая хромовая смесь не обладает моющими свойствами.

Хромовая смесь сильно разрушает растительные и животные ткани (кожу, одежду, обувь), поэтому работать с нею следует осторожно. Если хромовая смесь попала на руки или одежду, то пораженное место следует немедленно обмыть большим количеством воды, затем разбавленным раствором аммиака или соды, а затем снова водой.

Перманганат калия

Применяют 5%-ный водный раствор перманганата калия. Раствор заливают в загрязненную посуду, затем добавляют к нему тонкой струйкой концентрированную серную кислоту (3—5 *мл* на 100 *мл* раствора). При этом раствор разогревается примерно до 50—60° С. Серную кислоту не следует добавлять в избытке. Ни в коем случае нельзя брать соляную кислоту, так как будет выделяться хлор.

Если после обработки посуды раствором перманганата на стенках появится бурый налет, то его смывают раствором щавелевой (или другой органической) кислоты или раствором бисульфита натрия ($NaHSO_3$) или раствором соли Мора.

Посуду после обработки перманганатом моют водой. Раствор перманганата повторно не используется. Следует соблюдать те же меры предосторожности, что и при работе с хромовой смесью. Применяют также щелочной раствор перманганата (5% $KMnO_4$ + + 10—20% NaOH).

Кислоты и щелочи

Для мойки употребляют концентрированные кислоты или щелочи (40%-ные растворы).

Серная кислота применяется для мойки посуды, загрязненной смолистыми веществами. Соляная кислота растворяет малораство-

римые в воде осадки (некоторые окислы и гидроокиси). Азотная кислота применяется для удаления купферона и купферонатов. Серной кислотой с добавкой перекиси водорода отмывают посуду от осадков соединений титана (при нагревании).

Хорошо отмывает посуду смесь равных объемов разбавленной 1 : 1 соляной кислоты и разбавленной 1 : 5 перекиси водорода. Смесь применяют слегка подогретой (30—40° С). Может использоваться многократно; не выщелачивает стекло. Вместо соляной кислоты для получения смеси можно взять уксусную кислоту (разбавленную 1 : 2).

В загрязненную посуду наливают немного кислоты и смачивают ею стенки посуды. Если загрязнения растворяются медленно, то продолжительность обработки увеличивают до 5—10 мин. Если требуется, то операцию повторяют.

Концентрированные растворы щелочей (NaOH) применяют для удаления некоторых смолистых веществ.

После мойки посуды кислоту или щелочь разбавляют и понемногу выливают в раковину, пустив при этом из крана сильную струю воды.

Посуду после обработки кислотой или щелочью хорошо промывают водой.

Для мытья посуды, загрязненной керосином, применяют известковое молоко, представляющее собой 5—10%-ную взвесь $Ca(OH)_2$. Наливают в посуду немного (100—250 *мл* на 1 *л* объема) известкового молока и энергично встряхивают. При повторении такой операции 2—3 раза посуда полностью очищается от следов керосина. После обработки известковым молоком посуду моют теплой водой.

Органические растворители

Различные органические растворители применяют для удаления смолистых и некоторых органических веществ, которые не растворяются в воде, в кислотах и щелочах.

Для быстрого удаления следов жиров или масел иногда стаканы протирают фильтровальной бумагой, смоченной ацетоном. Остатки ацетона быстро удаляются продуванием воздуха.

Многие органические растворители огнеопасны, поэтому работать с ними следует вдали от огня. Загрязненные органические растворители собирают, а затем их регенерируют отгонкой.

Другие моющие средства

Для мытья посуды применяют сухую безводную соду, 10%-ный раствор тринатрийфосфата, мыло и стиральные порошки (например, «Новость»).

Посуду смывают сначала водой, затем протирают стенки влажной тряпкой с сухой содой, после этого хорошо прополаскивают водой.

При мытье 10%-ным раствором трехзамещенного фосфата натрия в сосуд помещают кусочки фильтровальной или другой мягкой бумаги, которые при встряхивании механически удаляют загрязнения со стенок.

Для мытья бюреток применяют смесь концентрированной серной кислоты и пергидроля. В бюретку наливают 5—10 *мл* концентрированной H_2SO_4 и 1—2 *мл* пергидроля (30%-ный H_2O_2). Перемешивая взбалтыванием, смачивают ею стенки бюретки, смесь выливают и моют водой.

Очень хорошо очищают посуду окислы азота. Для получения их в промываемом сосуде (например, в бюретке) смешивают 1,5 *мл* концентрированной азотной кислоты с 0,5 *мл* этанола.

Хорошей моющей жидкостью считается спиртовой раствор едкого кали. Его готовят растворением 40—50 *г* твердого KOH в 500 *мл* воды (в фарфоровом стакане). После остывания к раствору добавляют спирт-«сырец» до 1 *л*.

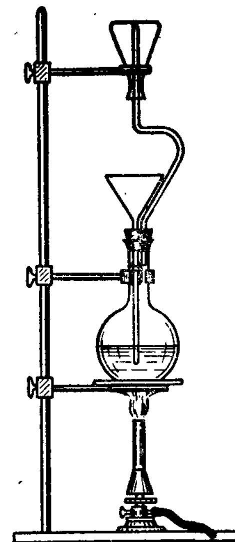


Рис. 10. Прибор для пропаривания стеклянной посуды

Стеклянные цилиндры, ставшие матовыми от действия фторидов, делаются снова прозрачными, если их обработать 1 мин. смесью концентрированной серной и 40%-ной фтористоводородной кислот (3 : 1) и затем быстро промыть водой.

Измерительную посуду очищают пропариванием. При этом одновременно происходит выщелачивание из стекла растворимых составных частей. Пропаривание производят, пользуясь специальным прибором (рис. 10), пока на стенках очищаемого сосуда не будут заметны капли.

ОХЛАЖДАЮЩИЕ СМЕСИ

Многие соли при растворении поглощают большое количество тепла (обладают отрицательной теплотой растворения). Используя для растворения соли ле или снег вместо воды, получают еще более низкую температуру.

Лед и соль перемешивают в мелкоизмельченном виде, для того чтобы увеличить поверхность соприкосновения.

Охлаждающие смеси из льда или снега и соли

Смешивая указанное ниже число граммов соли со 100 *г* снега или мелко истолченного льда, получают следующее понижение температуры (табл. 31).

Таблица 31

Соль	г	Температура, °C	Соль	г	Температура, °C
NaCl	33	—21,2	NH_4Cl	25	—15,8
$(NH_4)_2SO_4$	62	—19,0	$NaNO_3$	59	—18,5
$(NH_4)_2SO_4\cdot10H_2O$	96	—1,2	$Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$	67,5	—11,0
$MgSO_4\cdot7H_2O$	51,5	—3,9	$CaCl_2\cdot6H_2O$	143	—55,0
$Na_2CO_3\cdot10H_2O$	20	—2,1	NH_4NO_3	45	—17,3
KCl	30	—11,1			

Охлаждающие смеси из льда или снега и двух солей

Смешивая указанные ниже количества солей со 100 *г* льда или снега, получают следующие понижения температуры (табл. 32).

Таблица 32

Смесь солей	Температура, °C	Смесь солей	Температура, °C
13,5 *г* KNO_3 + 26 *г* NH_4Cl	—17,8	32 *г* NH_4NO_3 + 59 *г* NH_4SCN	—30,6
52 *г* NH_4NO_3 + 55 *г* $NaNO_3$	—25,8	2 *г* KNO_3 + 112 *г* KSCN	—34,1
9 *г* KNO_3 + 67 *г* NH_4SCN	—28,2	39,5 *г* NH_4SCN + + 54,5 *г* $NaNO_3$	—37,4
20 *г* NH_4Cl + 40 *г* NaCl	—30,0	41,6 *г* NH_4NO_3 + 41,5 *г* NaCl	—40,0
13 *г* NH_4Cl + 37,5 *г* $NaNO_3$	—30,7		

Охлаждающие смеси из кислот и снега

1) Смешивая кислоту со снегом, получают понижения температуры, приведенные в табл. 33.

Таблица 33

Смесь	Температура, °C
1 ч. конц. HCl с 1 ч. снега	—37,5
1 ч. » HNO_3 с 2 ч. »	—56
1 ч. » H_2SO_4 с 3 ч. »	—43

2) Смешивая 66%-ную H_2SO_4 (пл. 1,57; готовится смешиванием 59 *мл* концентрированной H_2SO_4 с 41 *мл* воды) со снегом, получают следующее понижение температуры (табл. 34).

Таблица 34

Смесь			Температура, °C	Смесь			Температура, °C
66%-ная H_2SO_4		снег		66%-ная H_2SO_4		снег	
г	*мл*	*г*		*г*	*мл*	*г*	
47,8	30,5	52,2	—37	22,1	14,1	77,9	—27
42,0	26,7	58,0	—35	18,8	12,0	81,2	—25
35,7	22,7	64,3	—33	15,6	10,0	84,4	—23
31,0	19,7	69,0	—31	12,6	8,0	87,4	—21
25,8	16,4	74,2	—29	9,9	6,3	90,1	—19

Охлаждающие смеси из твердой углекислоты

Твердая углекислота (сухой лед), взятая в избытке, со следующими жидкостями при обычном атмосферном давлении дает температуру (в° C):

	Температура, °C
Эфир $(C_2H_5)_2O$	—77
Треххлористый фосфор PCl_3	—76
Этанол C_2H_5OH	—72
Хлористый этил C_2H_5Cl	—60
Хлороформ $CHCl_3$	—77

Вещества, применяемые в качестве сушителей

В качестве сушителей в эксикаторах применяют чаще всего хлорид кальция, серную кислоту и фосфорный ангидрид.

Иногда применяют безводный или трехводный перхлорат магния (хлорнокислый магний), окись алюминия, безводный сульфат кальция, окись кальция, плавленое едкое кали и др. (табл. 35).

Гигроскопичность сушителей характеризуется остаточным количеством находящихся в равновесии водяных паров с данным веществом. Для ее определения медленно пропускают 1 *л* влажного воздуха над слоем осушающего вещества и затем измеряют количество влаги (вымораживанием), оставшееся в воздухе (см. табл. 35).

При охлаждении в эксикаторе прокаленных Al_2O_3, CaO и SiO_2 в качестве сушителей следует применять $Mg(ClO_4)_2$, свежепрокаленный $CaSO_4$ или CaO; применение же $CaCl_2$ не имеет смысла. Безводный $CaCl_2$, находясь в эксикаторе, постепенно гидратируется, образуя кристаллогидраты: $CaCl_2\cdot H_2O$, $CaCl_2\cdot 2H_2O$, $CaCl_2\cdot 4H_2O$ и, наконец, $CaCl_2\cdot 6H_2O$. Окислы Al_2O_3, CaO и SiO_2 сами будут «сушить» гидратированный $CaCl_2$ и увеличиваться в весе.

В особых случаях применяют CaO или NaOH для сушения и поглощения CO_2; безводный $Ca(NO_3)_2$ — для высушивания и хранения иода; P_2O_5 — для создания в эксикаторе максимально сухой атмосферы.

Таблица 35

Вещества для осушения

Вещество	Количество водяных паров, остающееся в 1 *л* воздуха в равновесии с веществом, *мг*	Вещество	Количество водяных паров, остающееся в 1 *л* воздуха в равновесии с веществом, *мг*
$CuSO_4$ (безводный)	1,40	KOH (в палочках)	0,014
$CaCl_2$ (безводный, технический)	1,25	Al_2O_3	0,005
NaOH (в палочках)	0,80	$CaSO_4$ (безводный)	0,005
$CaCl_2$ (безводный, х. ч.)	0,36	H_2SO_4 (безводная)	0,004
$Mg(ClO_4)_2\cdot 3H_2O$	0,31	CaO	0,003
Силикагель	0,03	$Mg(ClO_4)_2$ (безводный)	0,002
		BaO	0,0007

Хлорид кальция

Свойства. Различают кристаллический хлорид кальция, содержащий 95% $CaCl_2\cdot 6H_2O$; гранулированный — $CaCl_2\cdot 2H_2O$, содержащий 74% $CaCl_2$, и плавленый (безводный), содержащий 93% $CaCl_2$.

$CaCl_2\cdot 6H_2O$ — большие бесцветные ромбические кристаллы. Обладает горько-соленым вкусом. Т. пл. 29,9° С. При нагревании теряет $4H_2O$ и переходит в белую пористую массу $CaCl_2\cdot 2H_2O$. При красном калении теряет остальную воду и переходит в безводный $CaCl_2$ — белую кристаллическую массу. Т. пл. 772° С. При плавлении $CaCl_2$ частично разлагается и переходит в CaO, поэтому его растворы имеют щелочную реакцию. Хорошо растворим в воде с выделением тепла. Малорастворим в этаноле и ацетоне.

Приготовление. Для зарядки эксикатора применяют «плавленый» хлорид кальция. 200 *г* гранулированного хлорида кальция сплавляют в платиновой чашке с 6—8 *г* NH_4Cl при 800° С. Расплавленную массу выливают в железную форму и по охлаждении разбивают на куски.

Заряжают эксикаторы также техническим прокаленным хлоридом кальция. Технический хлорид кальция прокаливают в муфельной печи или на горелке в алюминиевой сковородке при 250—300° С в течение 1—2 час., до тех пор, пока на изломе его кусков не будут заметны блестящие кристаллики. Куски разламывают до кусочков величиной 5—10 *мм* в диаметре и отсеивают пыль.

Хлорид кальция, заметно потерявший свою высушивающую способность, регенерируют прокаливанием.

Серная кислота

Свойства. Безводная кислота является гораздо более энергичным сушителем, нежели хлорид кальция. Гигроскопичность 95%-ной серной кислоты значительно меньше, чем безводной.

Получение. Безводную серную кислоту получают нагреванием концентрированной серной кислоты до выделения обильных паров (см. стр. 35). Охлажденную серную кислоту заливают в нижнюю часть эксикатора, предварительно заполненную кусочками битого стекла (трубок), бусинками и т. п. с расчетом, чтобы они оказались выше уровня кислоты.

Фосфорный ангидрид

Свойства. Наиболее энергичное высушивающее средство. Упругость водяного пара над ним составляет 0,00001 *мм* рт. ст.

P_2O_5 — рыхлая снежно-белая хлопьевидная масса. Имеются также стекловидная и кристаллическая модификации. Т. пл. 563° С (под давлением). При 347° С возгоняется при атмосферном давлении. На воздухе энергично поглощает пары воды и расплывается, образуя вязкую жидкость. Растворяется в воде с разогреванием, образуя метафосфорную кислоту.

Получение. При возгонке ~15% P_2O_5 конденсируется в виде бесцветных кристаллов с алмазным блеском, а остаток затвердевает в стекловидную массу. При нагревании кристаллов до 440° С получают аморфный фосфорный ангидрид, который при возгонке снова превращается в кристаллический.

Магний хлорнокислый (перхлорат магния, ангидрон)

Свойства. Перхлорат магния $Mg(ClO_4)_2$, $Mg(ClO_4)_2\cdot 3H_2O$ является энергичным осущающим средством. Способен поглощать до 60% воды от своего веса (в 5 раз больше, чем фосфорный ангидрид). Может многократно регенерироваться.

Безводный $Mg(ClO_4)_2$ — белая пористая, аморфная масса. При смачивании водою наблюдается разогревание с шипением. Пригоден для осушения H_2, O_2, Cl_2, HCl, CO_2, NH_3, H_2S и органических жидкостей.

$Mg(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$ — игольчатые кристаллы, пл. 1,97.

Получение. 30%-ную хлорную кислоту (пл. 1,21) нейтрализуют в стакане постепенным добавлением окиси магния до насыщения. Избыток окиси магния отфильтровывают через фильтр с пористой стеклянной пластинкой. Щелочной раствор нейтрализуют $HClO_4$ до слабокислой реакции по бумажке конго (до сине-фиолетового окрашивания), упаривают до начала кристаллизации и охлаж-

дают. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают на фарфоровой воронке с мелкодырчатым дном (фильтровальную бумагу применять нельзя). Маточный раствор отсасывают 10—15 мин. Кристаллы растворяют в горячей воде, снова упаривают до появления кристаллической пленки и охлаждают. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают отсасыванием, как и в первый раз.

Полученная шестиводная соль имеет вид белых игольчатых кристаллов, которые при растворении должны давать прозрачный нейтральный раствор.

Для получения тригидрата $Mg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ шестиводную соль помещают в фарфоровую чашку и нагревают на электрической плитке. При 145—147° С соль плавится в кристаллизационной воде, а затем постепенно затвердевает в пористую массу, состоящую главным образом из тригидрата магния.

Препарат необходимо хорошо перемешивать для предупреждения образования сплошной малопористой массы. Температуру повышают до 170—200° С, причем соль снова плавится, образуя бесцветную прозрачную жидкость. При этой температуре соль выдерживают 1—2 часа, не допуская ее повышения выше 230° С, так как соль при этом разлагается на Cl_2, $MgCl_2$ и MgO.

Для получения безводного перхлората магния трехводную соль измельчают на кусочки диаметром 3—4 *мм* и помещают в колбу Вюрца, соединенную с масляным насосом, дающим разряжение до 0,1 *мм* рт. ст. Между колбой и насосом включают сушильную колонку, наполненную $CaCl_2$. Включив насос, нагревают колбу в сушильном шкафу 2—3 часа при 170° С, а затем 3 часа при 220—240° С. Полученная белая пористая аморфная масса перхлората магния содержит не более 0,1% воды. Водный раствор его должен быть прозрачным, нейтральным и не давать реакции на хлорид-ион.

Если в лаборатории нет вакуум-насоса, то обезвоживают тригидрат перхлората магния при 170° С, а затем при 240° С в струе воздуха, при помощи водоструйного насоса, присоединенного через хлоркальциевую трубку к колбе, в которой осушается перхлорат магния. Воздух предварительно сушат безводной серной кислотой и фосфорным ангидридом.

Полученный препарат хранят в банке с притертой пробкой, залитой парафином, или лучше — в запаянных ампулах.

Бывший в употреблении перхлорат магния регенерируют обезвоживанием в вакууме или в струе воздуха, как описано выше.

Окись алюминия

Свойства. Белый порошок. Такой же энергичный сушитель, как и фосфорный ангидрид. Поглощение влаги окисью алюминия объясняется адсорбцией, а не гидратацией. После увеличения веса на 18% осушающая способность окиси алюминия утрачивается.

Получение. Al_2O_3 получают путем обезвоживания алюмоаммиачных квасцов в фарфоровой чашке при 100—200° С до получения рыхлой массы, которую растирают, а затем прокаливают сначала при 800° С и далее 4 часа, при 1250—1300° С. Выход Al_2O_3 10% от веса взятых квасцов.

Al_2O_3 можно получить также из любой соли алюминия. Осаждают гидроокись алюминия аммиаком, отфильтровывают, сушат и прокаливают при 850—900° С в течение 3 час.

Для регенерации использованной в качестве сушителя окиси алюминия ее нагревают до 400° С в токе воздуха, высушенного безводной серной кислотой.

Сульфат кальция (кальций сернокислый, гипс)

Свойства. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (дигидрат) — микроскопические игольчатые кристаллы. Плохо растворим в воде. При 128° С переходит в $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ — белый порошок (полугидрат, демигидрат, «жженый гипс»). При замешивании с небольшим количеством воды в жидкую кашицу быстро затвердевает, переходя в дигидрат.

Безводный $CaSO_4$ — белый сухой порошок.

Получение. Растворяют 20 *г* $(NH_4)_2SO_4$ в 250 *мл* теплой воды и 50 *г* $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ в 200 *мл* воды, смешивают эти растворы и контролируют полноту осаждения: в отфильтрованной части раствора не должно образовываться осадка от добавления $CaCl_2$. Осадку сульфата кальция дают отстояться, промывают 5—6 раз водой декантацией, отфильтровывают с отсасыванием и промывают до полного удаления иона NH_4^+ (проба реактивом Несслера). Препарат высушивают на пергаменте при 60—70° С. Полученный дигидрат прокаливают при 500° С до постоянного веса для получения безводного сульфата кальция.

Регенерируют использованный сульфат кальция прокаливанием при 500° С.

Окись кальция (негашеная известь)

См. стр. 288. В качестве сушителя применяют свежепрокаленную окись кальция.

Силикагель

Силикагель является хорошим адсорбентом для летучих растворителей и водяных паров. Более энергичный сушитель, чем $CaCl_2$ и NaOH.

Свойства. Активный силикагель — твердая, бесцветная, прозрачная, зернистая стеклообразная масса. При длительном хранении переходит в кристаллическую форму и в значительной мере теряет свою адсорбционную способность.

П о л у ч е н и е. Смешивают равные объемы растворов силиката натрия Na_2SiO_3, пл. 1,15 (около 23%) и соляной кислоты, пл. 1,165 (32,5% HCl). Через 10—15 мин. наступает коагуляция. Через сутки гель разрезают на куски и промывают декантацией водой до удаления ионов Cl^-. Желательно иметь зерна геля размером 4—6 *мм*, поэтому следует избегать сильного перемешивания при промывании.

Промытый гель наносят тонким слоем на стекло и высушивают при частом перемешивании 18—30 час. при 40—50° С, затем 10—12 час. при 50—100° С. Препарат отсеивают от пыли и мелочи, просушивают при 120—130° С в течение 4—5 час., а затем прокаливают при 300—320° С в течение 2 час.

Окись бария

С в о й с т в а. Серовато-белая пористая масса. Легко растирается в порошок. На воздухе энергично поглощает пары воды и CO_2, образуя $BaCO_3$. Применяют как сушитель для газов; превосходит по осушающей способности CaO и $CaCl_2$.

П о л у ч е н и е. 60 *г* нитрата бария $Ba(NO_3)_2$ растирают в ступке и помещают в шамотовый тигель емкостью около 70 *мл*, закрывают крышкой и ставят в электрическую или тигельную печь. Прокаливают под тягой 30 мин. для удаления воды, затем температуру доводят до 800° С, соль при этом плавится. В течение 40—50 мин. температуру постепенно повышают до 900° С и выдерживают тигель еще 20—30 мин. при 1000—1100° С для завершения реакции



$$2Ba(NO_3)_2 = 2BaO + 3O_2 + 4NO.$$

Для охлаждения тигель помещают в эксикатор с твердым NaOH (для предохранения от CO_2). Через 20—30 мин. окись бария как можно быстрее переносят металлическим шпателем в банку с притертой пробкой.

Нитрат кальция

С в о й с т в а. $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ — прозрачные призматические кристаллы, расплывающиеся на воздухе. Безводная соль — белая масса. При прокаливании переходит в CaO. Т. пл. 561° С. Применяют для заполнения эксикаторов, в которых хранят и сушат возогнанный иод.

П о л у ч е н и е. Безводную соль получают из кристаллогидрата путем нагревания его до 170° С.

Для получения кристаллогидрата в раствор 100 *мл* концентрированной азотной кислоты в 30 *мл* воды вносят карбонат кальция до прекращения выделения CO_2. Добавляют избыток $Ca(OH)_2$ и осаждают марганец в виде $MnO(OH)_2$ прибавлением по каплям 30%-ной H_2O_2.

Раствор фильтруют и кипятят, после охлаждения до 60° С приливают сероводородную воду до полного осаждения тяжелых металлов. Фильтруют через двойной фильтр, упаривают фильтрат до пл. 1,5, подкисляют азотной кислотой, еще раз фильтруют и охлаждают. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают с отсасыванием и без сушки помещают в банку с притертой пробкой.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ РЕДУКТОРОВ

В качестве восстановителей применяют кадмий, висмут, серебро, амальгамированный цинк и некоторые другие металлы.

Кадмий

С в о й с т в а. Серебристо-белый металл. Пл. 8,64. На воздухе кадмий тускнеет, покрываясь пленкой окислов, которые и предохраняют металл от дальнейшего окисления. Кадмий легко растворяется в азотной кислоте, медленно в разбавленной серной и соляной кислотах. Восстановительный потенциал $E_0 = -0{,}402$ *в*.

Электролитический кадмий — серый зернистый порошок.

П о л у ч е н и е. Кадмий получают электролизом водяного раствора сульфата кадмия. Палочку металлического кадмия, служащую анодом, помещают в широкую стеклянную банку (или кристаллизатор), в которую налит раствор $CdSO_4$ (около 400 *г/л*). Вторым электродом (катодом) является полоска пластиновой жести или платиновая проволока. К раствору добавляют на 1 *л* 2,5 *мл* концентрированной серной кислоты и ведут электролиз при напряжении 3—4 *в* и катодной плотности тока 0,01 *а/см*^{2}. Раствор часто перемешивают, следя за тем, чтобы образующийся осадок кадмия не вызывал короткого замыкания между электродами. По мере выделения кадмий извлекают из электролитической ванны, промывают декантацией водой и сохраняют в банке под водой.

Для предотвращения загрязнения электролитического кадмия анодным шламом палочки металлического кадмия помещают в мешочек из тонкой материи или обертывают их марлей.

Нельзя допускать соприкосновения концов медных проводов с раствором. Электроды присоединяют платиновой проволокой.

Для электролиза можно использовать батарею аккумуляторов с зарядным током 30 *а*. В цепь включают реостат для понижения напряжения до нужного предела, который находится опытным путем и при котором выделяется металлический порошок, а не плотный или губчатый металл. Выход кадмия — около 2 *г* на 1 *а-ч*.

Висмут

С в о й с т в а. Блестящий, с красноватым оттенком металл. Пл. 9,80. Очень хрупок, не обладает ни ковкостью, ни тягучестью. В порошкообразном состоянии имеет черный цвет. Т. пл. 271,3° С.

На воздухе почти не изменяется. В воде при доступе воздуха окисляется. Нерастворим в соляной и разбавленной серной кислотах. Растворим в азотной, горячей концентрированной серной кислотах и в смеси азотной и соляной кислот. Редокс-потенциал $E_0 = +0{,}226$ *в*.

Получение. Имеющийся в продаже металлический висмут достаточно чист и вполне пригоден для аналитических работ. Его дробят сначала молотком на кусочки диаметром в 1—2 *мм*, затем измельчают в фарфоровой ступке. Для заполнения редуктора используют кусочки диаметром от 0,3 до 0,6 *мм*. Отсеенную пыль и мелочь сплавляют в фарфоровом тигле под слоем буры и используют снова. Висмут в редукторе хранят под слоем 1 *N* соляной или серной кислоты, наблюдая за тем, чтобы уровень кислоты не был ниже уровня висмута в колонке.

Серебро

Свойства. Мягкий, тягучий металл. Пл. 10,49. Способен кристаллизоваться. Т. пл. 960,5° С. На воздухе медленно покрывается тонким слоем Ag_2S. Серебро, расплавленное при доступе воздуха, поглощает кислород, выделяя его при охлаждении. Фтористоводородная, соляная и серная кислоты при обычной температуре не действуют на серебро. Горячая концентрированная серная кислота растворяет серебро с выделением SO_2, образуя Ag_2SO_4. Серебро хорошо растворяется в азотной кислоте, образуя $AgNO_3$. Редокс-потенциал $E_0 = +0{,}80$ *в*.

Получение. Для зарядки редуктора готовят серебряный порошок. 60 *г* $AgNO_3$ растворяют в 400 *мл* воды с несколькими каплями азотной кислоты. В раствор погружают (подвешивают) ленту тонкой листовой электролитической меди, закрепленную одним концом на стеклянную палочку, которую кладут на края стакана и следят, чтобы поверхность погружения медной ленты составляла ~ 10 *см*².

Раствор перемешивают механической мешалкой или стеклянной палочкой до тех пор, пока все серебро не выделится из раствора, что проверяется пробой (1—2 *мл*) раствора с разбавленной соляной кислотой. После осаждения всего серебра медную ленту удаляют, смыв с нее крупинки серебра. Осадок промывают декантацией разбавленной 1 : 200 серной кислотой до удаления большей части меди (промывная жидкость бесцветна). Затем серебро взбалтывают с водой и выливают смесь в редуктор, в который предварительно положено несколько стеклянных бусинок и слой стеклянной ваты толщиной в 2—3 *мм*. Трубку редуктора заполняют слоем серебра высотою в 12—15 *см* и промывают разбавленной 1 : 200 серной кислотой до удаления иона Cu^{2+} (проба с NH_4^+). После этого редуктор заполняют разбавленной 1 : 9 соляной кислотой. Серебро в редукторе сохраняется под слоем кислоты.

Регенерация серебра. Если редуктор используют для восстановления солянокислых растворов железа, то верхняя часть колонки серебра постепенно темнеет. Со временем образуется черное кольцо высотой в несколько миллиметров. Если это кольцо достигнет половины колонки редуктора, серебро необходимо регенерировать. Для этого соляную кислоту (1 : 9) в редукторе заменяют серной кислотой (1 : 200) и в него помещают цинковую палочку. Палочку держат в редукторе до полного восстановления темного хлорида серебра в светлое металлическое, после чего цинковую палочку удаляют, а редуктор промывают разбавленной 1 : 200 серной кислотой до отрицательной реакции на цинк с $K_4Fe(CN)_6$, после чего редуктор снова заполняют разбавленной соляной кислотой.

Однажды заряженный серебряный редуктор, вследствие ничтожно малой растворимости серебра в разбавленных соляной и серной кислотах и своевременном восстановлении хлорида серебра, обеспечивает выполнение нескольких тысяч определений.

Амальгамированный цинк

Готовят из гранулированного цинка. Кусочки цинка необходимо измельчить. Для этого гранулы цинка нагревают до расплавления (т. пл. 419,5° С), выливают металл в предварительно нагретую стальную ступку и быстро растирают пестиком. Металл, застывая (200—300° С) превращается в хрупкую модификацию, сравнительно легко измельчающуюся в крупку. Отсеивают зерна размером в 1—3 *мм*.

300 *г* крупки обрабатывают 5—10 мин. 300 *мл* 2%-ного раствора $HgCl_2$ или $Hg(NO_3)_2$ с 2 *мл* концентрированной азотной кислоты. Раствор сливают, амальгамированный цинк промывают декантацией водой и сохраняют в закрытой склянке под водой.

Для длительного хранения амальгамированный цинк высушивают на водяной бане и помещают в банку с корковой пробкой, залитой парафином.

Для многих аналитических работ гранулированный цинк можно амальгамировать без измельчения.

Амальгама цинка. Готовят путем растворения 3 *г* мелких кусочков цинка в 100—130 *г* ртути с несколькими миллилитрами (10—20) разбавленной 1 : 10 H_2SO_4 или 1 : 5 HCl[1]. Растворение проводят в фарфоровой чашке при нагревании на водяной бане в течение 10—15 мин., перемешивая содержимое стеклянной палочкой. Амальгаму промывают водой, взбалтывая в склянке с притертой пробкой, и переливают в делительную воронку. Из воронки спускают лишь жидкую амальгаму, оставляя твердую часть (если она имеется) в воронке. Амальгаму хранят в банке с притертой пробкой под водой с несколькими каплями H_2SO_4.

[1] Кислота необходима для растворения пленки окиси на цинке.

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОВ

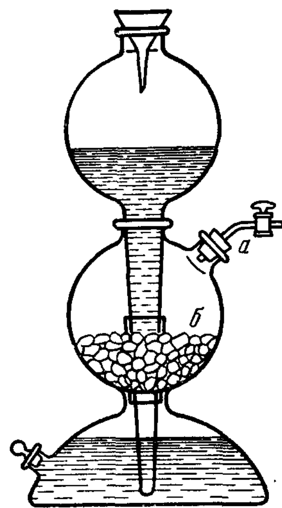


Рис. 11. Аппарат Киппа

В аналитических работах обычно используются следующие газы: сероводород, двуокись серы, углекислый газ, водород, азот и др. Для получения некоторых из них необходим аппарат Киппа (рис. 11).

Аппарат Киппа состоит из сосуда с перетяжкой для образования газа и большой шарообразной воронки.

Когда кран газоотводной трубки *а* закрыт, то кислота вытесняется образовавшимся газом в шарообразную воронку и реакция образования газа прекращается. При открывании крана кислота из воронки перетекает в нижний сосуд, соприкасается с твердым веществом и газ снова начинает выделяться.

Твердое вещество помещают в верхней части сосуда (*б*), выше перетяжки, благодаря чему оно не входит в соприкосновение с находящейся на дне прибора кислотой в то время, когда прибор не работает.

Воронка вставлена в прибор на шлифе.

Перед зарядкой аппарата Киппа следует смазать все пришлифованные части вазелином. Газоотводную трубку с краном *а* вставляют в резиновую пробку, которой закрывается верхний тубус. Через этот тубус помещают в аппарат соответствующий твердый реагент ($CaCO_3$, FeS и т. д.). Нижний тубус служит для выливания отработанной кислоты. Он плотно закрывается резиновой или стеклянной притертой пробкой с густой смазкой.

Для того чтобы твердый реагент не проваливался в отверстие между передней и нижней частью прибора, вставляют широкую стеклянную трубку с отверстиями. При наличии такой трубки зарядку аппарата производят через верхнее отверстие среднего шара, наклонив аппарат так, чтобы реагент не попадал в нижнюю часть аппарата.

Если такой трубки нет, то нижнее отверстие среднего шара закрывают кружком из твердой резиновой пластины, в которой посредине имеется широкое отверстие для трубки воронки и несколько небольших отверстий, через которые могла бы свободно проходить кислота. Иногда для этой цели используют резиновую пробку подходящих размеров, но это мало удобно.

Для выливания отработанной кислоты аппарат ставят в водопроводную раковину и открывают нижнюю пробку, одновременно пустив воду из водопровода. Чтобы кислота не выливалась слишком сильной струей, можно прикрыть горло воронки ладонью, регулируя поступление воздуха.

По окончании работы кран газоотводной трубки закрывают и тогда вся кислота вытесняется выделяющимся газом в шар воронки. Выделение газа обычно продолжается еще некоторое время за счет кислоты, смачивающей реагент, и пузырьки газа пробулькивают через кислоту, находящуюся в воронке. При этом может произойти разбрызгивание кислоты из отверстия воронки. Во избежание этого следует, после того как закроют газоотводный кран, выждать некоторое время, пока нижняя часть аппарата заполнится газом, после чего снова открывают кран для выпуска газа и затем опять закрывают. Чтобы брызги кислоты не вылетали из отверстия шарообразной воронки, в нее вставляют обычную химическую или специальную предохранительную воронку.

Не следует наливать в аппарат Киппа слишком много кислоты. Аппарат Киппа ставят на фарфоровый поддон или кювету.

Сероводород

Сероводород — бесцветный газ с весьма неприятным запахом. Растворим в воде и этаноле. Вес 1 *л* H_2S — 1,5 *г* (при нормальных условиях).

Сероводород при комнатной температуре и давлении 15—16 *атм* сгущается в жидкость. Жидкий сероводород подвижен, как эфир. Пл. 0,938 (при —81° С).

Сероводород в водном растворе обладает слабокислотными свойствами (окрашивает лакмус в красный цвет).

Для освобождения раствора от H_2S его кипятят с одновременным пропусканием CO_2.

Сероводород — сильный яд, действующий на нервную систему. Все работы с ним проводят только под тягой. Небольшие концентрации действуют раздражающе на дыхательные пути, глаза и вызывают головную боль. Предельно допустимая концентрация сероводорода в рабочем помещении — 0,01 *мг/л*. (О помощи при отравлении см. на стр. 337.)

Сероводород обычно получают в аппарате Киппа, заряжая его кусочками сульфида железа диаметром 1—2 *см* и серной 25%-ной (разбавленной 1 : 4) или соляной 20%-ной (разбавленной 1 : 1) кислотой.

Можно также получить сероводород из сульфида натрия, который помещают в двугорлую склянку и медленно, по каплям, приливают из капельной воронки 5—10%-ную соляную кислоту, покачивая склянку для более равномерного смачивания. Прибавление значительного количества кислоты может вызвать выброс пробок и даже разрыв склянки.

Для очистки от капелек кислоты сероводород пропускают через промывалку с небольшим количеством воды.

Сероводород можно получить в колбе Вюрца нагреванием до 300° С смеси 1 в. ч. порошковой серы с 1 в. ч. парафина с небольшой добавкой асбеста.

При пропускании H_2S через раствор удобно применять коническую колбу, закрыв горло ватным тампоном. При этом пространство над раствором наполняется газообразным H_2S, что увеличивает его растворимость и способствует более быстрому и полному осаждению.

Осаждение сероводородом производят из растворов, не содержащих окислителей, например азотной кислоты, а также больших количеств ионов трехвалентного железа.

Сероводородная вода — насыщенный раствор сероводорода в воде. При комнатной температуре концентрация H_2S составляет ~0,1 *М*. Получают пропусканием сероводорода через воду до насыщения.

Во избежание больших потерь иногда H_2S подводят в охлаждаемую и часто взбалтываемую, закрытую пробкой склянку, заполненную до половины водой. Окончание насыщения устанавливают по прекращении поступления газа через очистительную склянку.

Сероводород, растворенный в воде, окисляется кислородом воздуха и мутнеет, выделяя серу. Раствором H_2S наполняют склянку возможно полнее и плотно закрывают пробкой. Раствор H_2S под запарафинированной пробкой при хранении на холоду и в темноте сохраняется без изменений длительное время.

Сероводородную воду применяют для осаждений катионов IV и V аналитических групп и промывания сульфидных осадков.

Двуокись углерода

Углекислый газ — бесцветный газ без запаха, слабокисловатого вкуса. Не горит и горения не поддерживает. Довольно хорошо растворяется в воде, образуя очень слабую угольную кислоту H_2CO_3. Растворим в этаноле. 1 *л* CO_2 весит при нормальных условиях 1,98 *г*. Плотность по воздуху — 1,53.

Углекислый газ получают в аппарате Киппа из мрамора ($CaCO_3$), загружая кусочки его размером 2—3 *см* и действуя на $CaCO_3$ разбавленной 1 : 1 соляной кислотой. Серная кислота не пригодна, так как в результате реакции образуется малорастворимый $CaSO_4$.

Для очистки CO_2 от следов HCl и высушивания его пропускают через две промывалки с водой и концентрированной серной кислотой. Для очистки от следов сероводорода углекислый газ пропускают через 5—10%-ный раствор $CuSO_4$.

Водород

Водород — бесцветный газ без запаха и вкуса. На воздухе горит бледно-голубоватым пламенем. В 1 объеме этанола растворяется 0,069 объема H_2, в 1 объеме воды — 0,018 объема H_2 при обычной температуре. 1 *л* H_2 весит при нормальных условиях 0,08995 *г*. Некоторые металлы (Pb, Pt, Fe, Cu) в раскаленном состоянии поглощают значительные количества водорода. Для водорода характерна химическая пассивность на холоду и большая активность при высокой температуре или при наличии катализатора.

Водород получают в аппарате Киппа, действуя на гранулированный цинк разбавленной 1 : 1 соляной или разбавленной 1 : 8 серной кислотой. Цинк применяют очищенный от мышьяка.

Если реакция выделения водорода проходит очень медленно, то к кислоте добавляют несколько капель раствора $CuCl_2$ (к соляной кислоте) или $CuSO_4$ (к серной кислоте). Медь выделяется на цинке и образует с ним гальваническую пару, что ускоряет выделение водорода.

Водород с воздухом образует смесь, способную взрываться. Необходимо убедиться в чистоте получаемого водорода. Для этого из аппарата Киппа, пропуская газ через всю установку, через некоторое время в пробирку (держа ее вверх дном) отбирают пробу водорода и подносят отверстие пробирки к пламени горелки. Если при этом водород горит спокойно, то он не содержит примеси воздуха.

В противном случае следует еще выпустить из аппарата часть газов и снова повторить испытание. Этот процесс повторяют до получения спокойного слабосветящегося пламени водорода.

ПОЛУЧЕНИЕ ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЫ

Простейший прибор для дистилляции (перегонки) воды состоит из перегонной колбы (колбы Вюрца), холодильника и приемника.

Соединения в приборе должны быть плотными, они могут быть осуществлены при помощи резиновых пробок, а еще лучше, если прибор будет сделан на шлифах. Отводная трубка колбы Вюрца должна входить в форштос холодильника на 4—5 *см* от пробки. В перегонную колбу помещают несколько (два-три) стеклянных капилляров, запаянных с одного конца для того, чтобы кипение было равномерным. Перегонную колбу заполняют водой не более чем на $^2/_3$ ее объема. Нагревают на газовой горелке или электроплитке, следя за тем, чтобы кипение шло равномерно и спокойно.

В таком же приборе можно перегонять дистиллированную воду вторично для получения бидистиллята.

В лабораториях, где требуется много дистиллированной воды, пользуются перегонными кубами с электрическим обогревом.

Перегонный куб типа ПК-2

Устройство куба (рис. 12). Перегонный куб состоит из котла *1* камеры испарения, в дно которого вмонтирован электронагревательный элемент *2*. Снаружи котел защищен металлическим кожухом *3*. Верхняя часть куба является конденсатором пара *4*. Сбоку имеется уравнитель *5*—устройство автоматического наполнения котла водой.

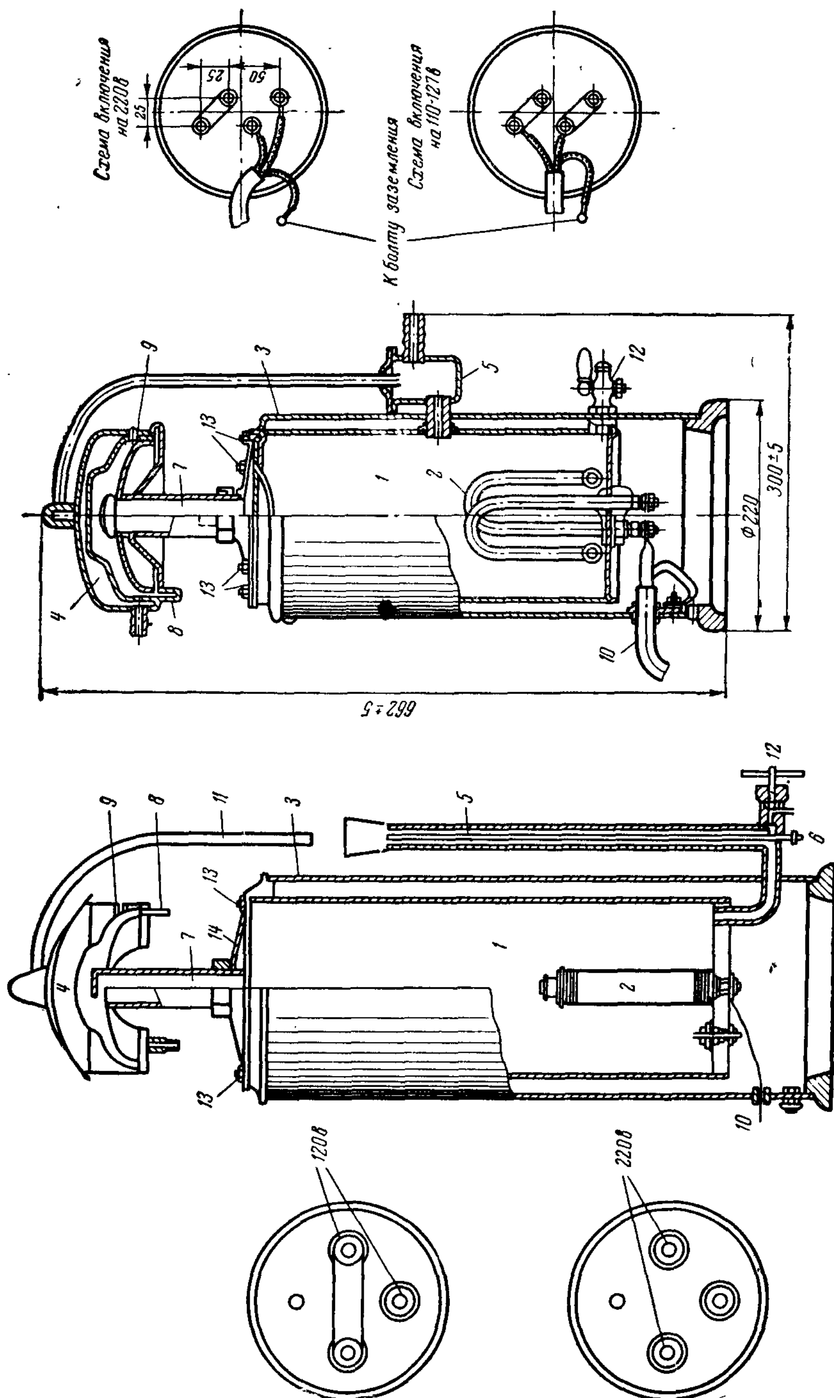


Рис. 12. Перегонный куб типа ПК-2

Во время работы куба вода непрерывно поступает из водопровода в котел через конденсатор (в котором она подогревается) и уравнитель. Уравнитель обеспечивает сохранение постоянного уровня воды в котле — излишек воды выливается через нижнее отверстие уравнителя *6* (рис. 12, *а*).

В котле вода, нагреваемая электроэлементом, превращается в пар, который через патрубок *7* поступает в конденсатор и, конденсируясь, выходит через нипель *8* по резиновой трубке в приемник для дистиллированной воды. В корпусе конденсатора имеется небольшое отверстие *9*, предотвращающее повышение давления.

Пользование кубом и уход за ним. Включение куба в электросеть напряжением в 127 или 220 *в* переменного однофазного тока производят по схеме (см. рис. 12,*а* и *б*), пропустив провода через втулку в отверстие кожуха *10*. Перед работой куб заземляют, для чего на кожухе имеется специальный болт с гайкой. На нипели конденсатора надевают резиновые трубки, одну из них присоединяют к водопроводу, а другую опускают в бутыль для приема дистиллированной воды. На нипель крестовины уравнителя *6* надевают резиновую трубку для отвода излишней воды.

После того как все трубки присоединены и провода подключены к кубу, проверяют положение сливной трубки *11*: необходимо, чтобы ее нижний конец находился над воронкой уравнителя. Открыв кран водопровода, пускают воду в котел через конденсатор и уравнитель. Начало слива воды через трубку крестовины означает наполнение котла водой, после чего можно включать ток. Слив воды должен быть непрерывным в течение всего времени работы куба.

По окончании работы куба сначала выключают электроподогрев, а затем закрывают поступление воды. Открыв кран крестовины *12*, или кран *12* на рис. 12,*б*, выпускают воду из котла.

Нагревательные элементы периодически, в зависимости от жесткости воды, необходимо очищать от накипи — это улучшает нагрев и удлиняет срок их службы. Для промывки котла, очистки нагревательных элементов или замены в случае выхода их из строя, отвертывают гайки *13* и снимают флянец *14*. Отвертывают гайки, крепящие элемент, снимают шайбы, вынимают электроэлемент и заменяют или чистят его.

Производительность куба 4—5 *л/час*; мощность электронагревательных элементов 3,5—4 *квт*.

Кроме описанного имеются перегонные кубы и другого устройства. К каждому дистиллятору прилагают паспорт, описание и правила пользования им, которыми и надлежит пользоваться при его эксплуатации.

Дистиллированную воду контролируют согласно техническим условиям по ГОСТ 6709—53. Технические условия на дистиллированную воду следующие:

1) дистиллированная вода представляет собой прозрачную бесцветную жидкость без запаха и вкуса;

2) сухой остаток не должен превышать 5 *мг* на 1 *л*;

3) прокаленный остаток не должен превышать 1 *мг* на 1 *л*;

4) pH должен находиться в пределах 5,4—6,6;

5) количество аммиака и аммонийных солей не должно превышать 0,05 *мг* на 1 *л*;

6) дистиллированная вода должна выдерживать испытания на сульфаты (SO_4^{2-}), хлориды (Cl^-), нитраты (NO_3^-), металлы группы H_2S и $(NH_4)_2S$, кальций (Ca^{2+}) и окисляемость.

Испытания дистиллированной воды. *Сухой остаток*. 500 *мл* дистиллированной воды выпаривают на водяной бане под предохранительным колпаком в предварительно прокаленной и взвешенной платиновой чашке. Воду подливают в чашку порциями по мере испарения. Чашку с сухим остатком выдерживают 1 час в сушильном шкафу при 105—110° С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Вес сухого остатка не должен превышать 2,5 *мг*.

Прокаленный остаток. Сухой остаток, полученный, как указано выше, прокаливают 5 мин. при слабо-красном калении, охлаждают и взвешивают. Вес прокаленного остатка не должен превышать 0,5 *мг*.

Сульфаты (SO_4^{2-}). К 100 *мл* испытуемой воды в конической колбе емк. 250 *мл* прибавляют 1 *мл* соляной кислоты пл. 1,12 и 2 *мл* 10%-ного раствора хлорида бария. Через 18 час. дно колбы не должно быть матовым от выделившегося осадка $BaSO_4$ (сравнивать следует с колбой, содержащей одну воду).

Хлориды (Cl^-). К 100 *мл* испытуемой воды прибавляют 0,5 *мл* азотной кислоты пл. 1,15 и 1 *мл* 0,1 *N* раствора $AgNO_3$. Через 10 мин. не должно быть заметно мути или опалесценции.

Металлы группы H_2S *и группы* $(NH_4)_2S$. К 100 *мл* прокипяченной и охлажденной испытуемой воды в цилиндре с притертой пробкой добавляют 5 *мл* свежеприготовленной сероводородной воды и через 10 мин. наблюдают окраску. Затем добавляют 2 *мл* 10%-ного раствора NH_4OH и через 10 мин. снова наблюдают окраску. В обоих случаях вода должна оставаться бесцветной.

Кальций (Ca^{2+}). К 200 *мл* испытуемой воды прибавляют 4 *мл* 10%-ного раствора аммиака и 25 *мл* раствора оксалата аммония, нагревают до кипения и дают стоять в течение 18 час. Дно не должно быть матовым от осадка CaC_2O_4.

Раствор оксалата аммония готовят следующим образом: растворяют 6 *г* NH_4Cl в 60 *мл* воды, добавляют 10 *мл* насыщенного раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ и 5 *мл* 10%-ного раствора NH_4OH, нагревают до кипения, дают стоять сутки и отбирают пипеткой ~40 *мл* прозрачного раствора, который и применяют для испытания на Ca^{2+}.

Окисляемость. К 100 *мл* испытуемой воды прибавляют 2 *мл* серной кислоты пл. 1,11 и 0,15 *мл* 0,01 *N* раствора $KMnO_4$. Раствор кипятят 3 мин. При сравнении с чистой дистиллированной водой

в испытуемой воде должен наблюдаться розовый оттенок. Сравнение проводят в проходящем свете на белом фоне.

pH воды проверяют с помощью индикаторов. При добавлении к 10 *мл* испытуемой воды одной капли раствора фенолового красного окраска должна быть желтой или желто-розовой; при добавлении одной капли раствора метилового красного окраска должна быть чисто желтой.

ОЧИСТКА ВОДЫ ПРИ ПОМОЩИ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

Для выполнения многих аналитических работ с успехом можно пользоваться деминерализованной водой, полученной пропусканием обычной воды через колонку с ионообменными смолами. Это дает возможность полностью обессолить воду и получить ее, по свойствам близкую к дистиллированной воде. В табл. 36 приведена характеристика простой, деминерализованной и дистиллированной воды.

Таблица 36

Характеристика простой, деминерализованной и дистиллированной воды

Характеристика	Вода		
	простая	деминерализованная	дистиллированная
pH	6,9	6,7	6,3
Электропроводность, *ом*$^{-1}$	—	$3\cdot10^{-6}$	$7\cdot10^{-6}$
Общее количество растворенных веществ, ч./1 млн. ч. H_2O	117,9	6,9	3,9
В том числе:			
летучие вещества	39,6	2,5	2,6
неорганические вещества	78,2	4,4	1,3
Из них:			
железо	0,07	0,01	0,25
кремний	2,0	2,0	0,25

Для очистки (деминерализации) воду пропускают последовательно через две колонки, соединенные вместе в одну установку. Одна колонка заполнена катионитом, вторая — анионитом. Колонки могут быть сделаны из стекла или винилпласта. Размер колонок определяется потребным количеством воды.

Для деминерализации воды применяют катиониты марок КУ-1, КУ-2 и СБС и аниониты АН-1, АН-2Ф и др. Наилучшей величиной зерен ионитов считается 0,2—0,4 *мм* (40—70 меш). Иониты растирают в ступке или в шаровой мельнице и отсеивают зерна нужного размера при помощи набора сит. Затем ионит промывают

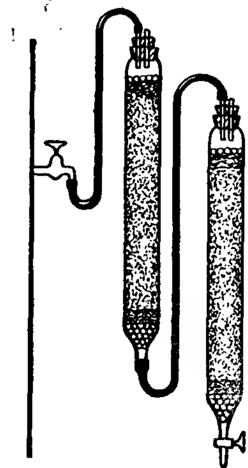


Рис. 13. Ионообменная колонка для очистки воды

декантацией для удаления пыли до тех пор, пока промывные воды не будут совершенно прозрачны. В нижний конец колонки помещают стеклянные бусы и поверх их стеклянную вату; в колонку наливают до половины ее емкости воду. При заполнении колонки ионитом необходимо следить за тем, чтобы между зернами не попадали пузырьки воздуха. Поэтому колонку заполняют ионитом вместе с водой, хорошо взмучивая его в стакане и выливая в колонку. Так повторяют до тех пор, пока весь ионит будет переведен в колонку; воду из колонки по мере ее накопления спускают, но не ниже уровня ионита. Ионит должен всегда находиться под слоем воды. Если уровень воды в колонке почему-либо сильно понизился, то колонку перезаряжают снова, так как колонка с пузырьками воздуха сильно понижает свою производительность. Сверху ионит в колонке покрывают тонким слоем стеклянной ваты и бусами.

Для набухания иониты оставляют в воде на одни сутки. Затем катионит переводят в H^+-форму. Для этого колонку заполняют $2N$ раствором соляной кислоты и выдерживают одни сутки, после чего катионит промывают дистиллированной или деминерализованной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Промывание ведут примерно с такой же скоростью, как и деминерализацию, до тех пор, пока проба воды с каплей метилового оранжевого не будет давать красного окрашивания.

Анионит переводят в OH^--форму. Для этого выдерживают его после набухания в $1N$ растворе NaOH в течение одних суток. Затем промывают деминерализованной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину (до получения бесцветной пробы с каплей фенолфталеина).

Подготовленные таким образом колонки соединяют вместе, как показано на рис. 13, и подсоединяют к водопроводному крану. Воду пропускают сначала через катионит, а затем анионит. Ток воды регулируют краном или зажимом, скорость его зависит от размера колонки. Вода в анионитную колонку поступает по сифону.

Обменная емкость катионитов составляет 4,0 *мг-экв/г*, анионитов 3,5—4,0 *мг-экв/г*. Если округленно емкость ионитов считать равной 3,5 *мг-экв/г*, то в случае колонок, вмещающих по 1 *кг* катионита и анионита, при жесткости воды, равной 6 *мг-экв/л*, можно было бы очистить теоретически $\frac{3{,}5\cdot 1000}{6} = 583$ *л* воды. Практически используют емкость ионитов лишь на 60—70%, после чего колонки ставят на регенерацию. Если принять использование

емкости ионитов на 70%, то после получения $\frac{583\cdot 70}{100} = 408$ *л* воды колонку следует ставить на регенерацию. Для бесперебойного получения деминерализованной воды изготовляют две пары колонок, из которых одна пара находится в работе, а вторая в это время регенерируется.

При регенерации колонки разъединяют. Через колонку катионита пропускают 400 *мл* (на 1 *кг* катионита) $2N$ HCl по каплям и промывают деминерализованной водой с той же скоростью до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Анионитную колонку регенерируют промыванием 400 *мл* $1N$ раствора NaOH (на 1 *кг* анионита) и промывают деминерализованной водой по каплям до нейтральной реакции по фенолфталеину.

Деминерализованную воду контролируют определением жесткости титрованием $0{,}01N$ раствором комплексона III.

Грубый (качественный) контроль можно выполнить при помощи 4%-ного раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ и 2%-ного раствора $AgNO_3$ (2—3 *мл* воды и трех — пяти капель раствора реактива). Появление мути укажет на загрязнение воды (Ca^{2+} и Cl^-).

Колонки для очистки воды работают очень долго (несколько лет).

Для определения жесткости водопроводной воды отбирают пипеткой 100 *мл* ее в колбу для титрования, добавляют 5 *мл* аммиачного буферного раствора pH 10 (20 *г* хлорида аммония и 100 *мл* концентрированного аммиака в 1 *л* воды), 0,1—0,2 *г* индикатора (мурексида в смеси с NaCl) и титруют 0,1—$0{,}05N$ раствором комплексона III до перехода окраски из розовой в лиловую (аметистовую).

Жесткость воды выражается в миллиграмм-эквивалентах на литр.

$$Ж = \frac{N\cdot a}{v}\cdot 1000,$$

где N — нормальность раствора комплексона III;
a — число миллилитров раствора комплексона III;
v — объем пробы воды.

Для определения жесткости деминерализованной воды титрование ведут $0{,}01N$ раствором комплексона III в присутствии кислотного хром-темно-синего.

К 100 *мл* воды добавляют 5 *мл* аммиачного буферного раствора (pH 10), 0,1—0,2 *г* индикатора и титруют до изменения окраски из красной в сине-сиреневую.

Титр $0{,}01N$ раствора комплексона III устанавливают по $0{,}01N$ раствору сульфата магния. $0{,}01N$ раствор Mg^{2+} готовят из фиксанала или растворением 1,2325 *г* сульфата магния ($MgSO_4\cdot 7H_2O$) в мерной колбе емк. 1 *л*. Если требуется, титр раствора устанавливают весовым методом, осаждая Mg^{2+} ионами фосфата.

Жесткость вычисляют по формуле, приведенной выше.

РЕГЕНЕРАЦИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЛАБОРАТОРНЫХ ОТХОДОВ

Регенерация серебра

Отработанные растворы и осадки хлорида серебра собирают в большую бутыль и добавляют соляную кислоту для полного осаждения AgCl. Поле отстаивания AgCl жидкость осторожно сливают.

Осадок кипятят с гранулированным цинком в присутствии соляной кислоты. Металлическое серебро отделяют от избытка цинка, промывают декантацией, растворяют в азотной кислоте и снова осаждают соляной кислотой. Осадок выдерживают в течение суток в присутствии 13—16%-ной HNO_3, отфильтровывают и промывают водой. Затем его размешивают с водой, подкисляют разбавленной серной кислотой до слабокислой реакции по конго и добавляют гранулированный цинк (23,5 *г* на 100 *г* AgCl). Смесь постепенно разогревается, при этом большая часть цинка растворяется, а осадок серебра выпадает на дно.

Если проба порошка после промывания водой полностью растворяется в азотной кислоте, то выделение серебра считают законченным. В противном случае добавляют еще 10% цинка и нагревают на водяной бане несколько часов.

Порошок серебра отфильтровывают с отсасыванием, промывают до удаления ионов Cl^-, обрабатывают 10%-ным раствором серной кислоты для растворения избытка цинка, промывают водой до удаления SO_4^{2-} и высушивают серебро при 80—100° С.

Регенерация платины

1) К раствору солей платинохлористоводородной кислоты добавляют муравьиную кислоту, нагревают до кипения и постепенно приливают раствор Na_2CO_3 при помешивании. Выпадает осадок платиновой черни, который отфильтровывают с отсасыванием, промывают водой, подкисленной соляной кислотой, и высушивают.

2) Для регенерации платины из лабораторных остатков, содержащих хлороплатинат калия K_2PtCl_6 и этанол, растворы выпаривают почти досуха, растворяют остаток в воде и выливают в раствор NaOH (пл. 1,2), содержащий 8% глицерина, нагревают до кипения. Платина при этом выделяется в виде черного порошка, который промывают сначала водой, затем соляной кислотой, снова водой, и, наконец, прокаливают.

Регенерация солей уранила

Фильтраты после осаждения ионов натрия собирают в специально выделенную для этого склянку. Осадки натрий-цинк-уранилацетата собирают отдельно.

К раствору, содержащему соль ураинла, добавляют сухой

NaCl и хорошо взбалтывают. Выделившийся осадок натрий-цинк-уранилацетата отфильтровывают.

Осадок натрий-цинк-уранилацетата растворяют в горячей воде в большой колбе и осаждают уранат аммония избытком 30%-ного раствора NH_4Cl и добавкой NH_4OH. Нагревают смесь при перемешивании на водяной бане несколько часов. Осадкуураната аммония дают осесть, раствор сливают, а осадок промывают декантацией горячей водой несколько раз. Затем его отфильтровывают через воронку Бюхнера, отсасывают и промывают 2 раза водой. Растворяют в горячей 80%-ной уксусной кислоте и упаривают до появления кристаллической пленки, охлаждают до 15—20° С, отфильтровывают с отсасыванием выделившиеся кристаллы, растворяют их в воде, слабо подкисленной уксусной кислотой, и перекристаллизовывают ацетат уранила.

Очистка ртути

Ртуть — белый жидкий металл с синеватым оттенком. Пл. 13,55. Затвердевает при —39° С. Кипит при +356,7° С. На воздухе при обычной температуре не окисляется. Окисление происходит только при длительном нагревании при температуре кипения. Совершенно чистая ртуть образует круглые, блестящие, легко подвижные капли. Загрязненная ртуть покрыта пленкой и оставляет на фильтре темные пятна.

Хранить ртуть следует в закрытых склянках или под слоем воды. Работы со ртутью проводят под тягой. Пары ртути сильно ядовиты.

О ч и с т к а. Около 0,3 *кг* ртути, загрязненной различными металлами, например при применении в качестве катода или в полярографии, помещают в делительную воронку с притертой пробкой (емк. 2—3 *л*), приливают 1,5 *л* азотной кислоты (1 : 5), нагретой до 50° С, закрывают воронку пробкой и энергично встряхивают. Азотную кислоту сливают и повторяют промывку новой порцией азотной кислоты. Этот процесс повторяют до тех пор, пока поверхность ртути не станет блестящей. Затем ртуть промывают несколько раз водой.

Ртуть очищают также в приборе Оствальда (рис. 14), который представляет собой стеклянную трубку высотой 70 *см*, диаметром 3,5 *см*, оканчивающуюся сифонной трубкой. Боковая отводная трубка с краном служит для сливания промывной жидкости.

Перед началом очистки сифонную трубку заполняют чистой ртутью. В прибор наливают 8%-ный раствор HNO_3, содержащий 30 *г/л* нитрата одновалентной ртути. В верхний конец прибора вставляется воронка, трубка которой оттянута почти в капилляр и

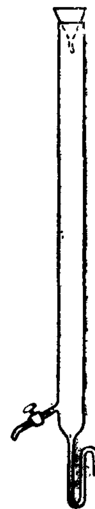


Рис. 14. Прибор Оствальда для очистки ртути

отогнута в сторону. В воронку помещают сухой складчатый фильтр, в центре которого сделано иглой два-три отверстия диаметром ~0,8 *мм*. Ртуть, пройдя через отверстия в фильтре, проходит через промывную жидкость в виде мельчайших капелек. Загрязненную ртуть пропускают 5—6 раз. Затем заменяют промывную жидкость в приборе водой и промывают ртуть еще 2—3 раза. Ртуть сушат листочками фильтровальной бумаги.

При отсутствии прибора Оствальда ртуть можно очистить в бюретке емк. 100 *мл*.

Для полярографического анализа ртуть очищают перегонкой в вакууме (необходимо соблюдение всех предосторожностей).

ПРАВИЛА ПОЛЬЗОВАНИЯ ПЛАТИНОВЫМИ ИЗДЕЛИЯМИ

Свойства платины. Пл. 21,40—21,48. Т. пл. 1773,3° С. Серовато-белый, блестящий, мягкий металл; очень устойчив к большинству химических реагентов. Платина растворима только в смеси HNO_3 и HCl.

При работе с платиной необходимо соблюдать меры предосторожности. Несмотря на то, что платина не изменяется в присутствии многих химических реактивов, изделия из нее все же легко могут подвергаться порче.

Хранить платиновую посуду рекомендуется в коробках или в специальных гнездах из дерева с матрицей, для того, чтобы чашка или тигель сохраняли свою форму. Недопустима деформация платиновой посуды, так как последующее выпрямление ее ведет к некоторой потере платины.

Платиновые изделия необходимо содержать всегда в чистоте; очищают их тонким морским песком, а затем промывают соляной кислотой. Для удаления загрязнений расплавляют в платиновой посуде пиросульфат калия, смачивая расплавом ее стенки. Можно также сплавлять буру или соду или бисульфат калия (натрия). Хорошо очищается платиновая посуда при нагревании в соляной или азотной кислоте. При этом соляная кислота должна быть без примеси азотной, а азотная — без примеси соляной.

Рекомендуется также очищать платину плавлением хлорида магний-аммония ($MgCl_2 \cdot 2NH_4Cl$) при 1100—1200° С. После охлаждения плава, а затем нагревания в воде платиновое изделие становится белым и блестящим.

Нагревать и прокаливать платиновую посуду следует в муфельных печах или в окислительном (бесцветном) пламени горелки во избежание образования хрупкой углеродистой платины. Пользоваться горелками, дающими неясно очерченный внутренний конус пламени, запрещается.

Соединения металлов, способные легко восстанавливаться, таких как $PbSO_4$, PbO_2, $Zn_3(PO_4)_2$, SnO_2, Bi_2O_3, Sb_2O_3, а также соединения, содержащие фосфор и серу, $MgNH_4PO_4$, NiS, $AlPO_4$ в присутствии восстановителей (фильтровальной бумаги и др.) образуют при

прокаливании с платиной сплавы или хрупкий фосфид, или сульфид платины. Поэтому эти соединения нельзя нагревать или прокаливать в платине. Сплавление в платиновой посуде с перекисью натрия, с едкими щелочами, со смесью Na_2CO_3 и KNO_3 или $Na_2S_2O_3$ не разрешается.

При сплавлении проб, содержащих тяжелые металлы (Pb, Sn, Bi, Sb), необходимо вводить некоторое количество окислителя (KNO_3), пламя горелки при этом должно быть сильно окислительным. Сплавление проводят при хорошем доступе воздуха.

Не допускается нагревание в платиновой посуде соединений, способных выделять свободные галогены (хлор, бром, иод), цианиды и нитраты щелочных металлов, а также соединения мышьяка, например фениларсонаты.

Поверхность платины после нескольких прокаливаний утрачивает свой характерный блеск. Это связано с перекристаллизацией платины, которая со временем становится хрупкой и дает трещины. Для предотвращения этого процесса поверхность тигля (или чашки) время от времени протирают тонким морским песком или прокаленной SiO_2.

В лабораториях применяют изделия, изготовляемые из сплава палладия с платиной. При работе с такой посудой соблюдают те же предосторожности, что и при работе с платиновой посудой. В палладиевой посуде нельзя проводить сплавление с пиросульфатом калия (натрия).

НАДПИСИ НА СТЕКЛЕ И ФАРФОРЕ

Приготовление восковых карандашей

Готовят восковые карандаши различного состава (табл. 37). Баранье сало лучше других жиров подходит для изготовления карандашей, оно может быть заменено говяжьим салом, но не вазелином. Воск следует применять натуральный пчелиный. Карандаши, изготовленные по рецептам 1, 2 и 4, можно применять для надписей на фарфоровых тиглях.

Навеску сала и краски нагревают до плавления в фарфоровой чашке и размешивают до получения однородной массы, затем добавляют канифоль и воск, снова расплавляют и хорошо перемешивают. Смесь кипятят 2—3 мин. и еще горячую разливают в бумажные формы. Смесь, содержащую сурик, кипятят до получения желатинообразной консистенции. Излишнее кипячение ведет к получению жестких карандашей, дающих слабую черту. Если масса получилась трудноподвижной, то необходимо добавить немного сала и вновь переплавить.

Карандаши, для изготовления которых взято больше сала и воска, имеют и большую мягкость.

Формы готовят из бумажной ленты шириной 10—12 *см*, плотно накатывая ее в три — пять слоев на обычный карандаш или стеклян-

Таблица 37

Состав карандашей (в весовых частях)

№ рецепта	Баранье сало	Канифоль	Пчелиный воск	Краска			
				берлинская лазурь	сурик	сажа	$FeCl_3$
1	0,5	0,2	1,9	1,5	—	—	—
2	0,5	0,2	1,0	1,3	—	—	—
3	0,5	0,2	0,8	—	6,0	—	—
4	0,5	0,2	1,0	—	6,0	—	0,2
5	1,7	0,3	1,0	—	—	1,7	—

ную палочку. Конец ленты приклеивают к полученной трубке Один конец трубки заклеивают. После высыхания трубку осторожно снимают с карандаша; внутри она должна быть чистой и сухой. После остывания карандаш готов к употреблению.

Формой могут служить металлические трубочки диаметром ~1 *см*. В этом случае внутренние стенки необходимо протереть тальком, а после застывания массы трубку слегка нагревают, чтобы вынуть из нее карандаш.

Применяют также стеклянные трубки. После застывания карандаш выталкивают, слегка подогревая трубку. Иногда выливают расплавленную массу в плоскую кювету, а после затвердевания ее разрезают на брусочки необходимого размера.

Для изготовления цветных карандашей, кроме описанных рецептов, можно пользоваться и другими.

Состав карандашей
(в весовых частях)

Белый карандаш

Воск пчелиный 2
Сало 3
Окись цинка 5

Красный карандаш

1. Воск пчелиный 2,5
   Спермацет (стеарин) 10
   Сало 1,5
   Сурик 1,5
2. Сало 3
   Спермацет (стеарин) 4
   Воск 2
   Сурик 6
   Поташ 4
   или KOH 1

Голубой карандаш

1. Воск 2
   Сало 1
   Берлинская лазурь 1
2. Воск 2
   Спермацет (стеарин) 4
   Сало 3
   Берлинская лазурь 6

Черный карандаш

Воск 2
Спермацет 4
Сало 3
Сажа ламповая 6

Приготовление берлинской лазури. Готовят 1 или 2 *л* 5%-ного раствора ферроцианида калия (желтой кровяной соли) и эквивалентное количество 5%-ного раствора хлорного железа $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в 1%-ном растворе соляной кислоты. Смешивают оба раствора в большом стакане или банке, разбавляют водой в 2—3 раза и дают осадку отстояться. Жидкость сливают, лучше сифоном, а осадок промывают декантацией 3—4 раза водой, порциями по 4—5 *л*. Влажную массу упаривают на водяной бане или на плитке досуха при температуре не выше 120—150° С, время от времени перемешивая. Сухую массу истирают в порошок и используют для приготовления карандашей.

Надписи на стекле

Для надписей на стекле готовят краску следующего состава (в весовых частях):

Растворимое стекло—раствор силиката натрия пл. 1,25 (~21% Na_2SiO_3) 12
Дистиллированная вода . . . . 15—18
Сульфат бария (или отмученная белая глина) 10
Кремневая кислота 1

К готовой смеси добавляют какую-либо сухую минеральную краску: ультрамарин, сажу, сурик, охру и т. п. и хорошо размешивают. Приготовленной смесью делают надписи на стекле. Она по высыхании не смывается водой, многими органическими растворителями, кислотами и щелочами.

Кремневая кислота может быть получена путем добавки соляной кислоты к раствору силиката натрия. Выделившийся гель через сутки промывают водой, высушивают и измельчают.

Огнестойкие надписи на фарфоре

Готовят следующую смесь (в весовых частях):

Двуокись марганца 10
Окись цинка 10
Бура 1

Смесь хорошо растирают в фарфоровой ступке, а затем замешивают с 21%-ным раствором силиката натрия до такой консистенции чтобы ее можно было удобно наносить остро зачиненной палочкой на тигель. Смесь, нанесенная на тигель, высыхает медленно и способна выдерживать очень высокую температуру.

Хорошо держатся также надписи на тиглях, сделанные насыщенным раствором хлорного железа в концентрированной соляной

кислоте. После нанесения надписей тигли сушат, а затем прокаливают. Эти чернила желательно наносить очень тонким, еле заметным слоем на тигель.

Нанесение покраски на деления бюретки

Шкалу делений с цифрами бюретки смазывают белой эмалевой краской ватным тампоном, затем тщательно протирают другим сухим ватным тампоном. После высыхания краска в штрихах хорошо держится и не смывается водой.

Аналогично наносят покраску на лимбы аналитических весов АДВ-200.

НЕКОТОРЫЕ РЕЦЕПТЫ

Открывание склянок с плотно пришлифованными пробками и стеклянных кранов

Если стеклянная пробка плотно сидит в горлышке склянки вследствие образования кристаллов растворенного вещества, то в желобок ранта горлышка склянки наливают несколько капель воды и дают воде постепенно проникнуть в горлышко склянки. Иногда склянку необходимо перевернуть и опустить в стакан с водой или с разбавленной соляной кислотой. Если в склянке находился раствор щелочи или карбоната щелочного металла, то спустя некоторое время, иногда несколько дней, пробку удается легко извлечь из горлышка. Можно также нагреть горлышко склянки смоченным горячей водой полотенцем или тряпкой и осторожным постукиванием по верхней части пробки деревянным предметом (рукояткой отвертки, молотка) извлечь ее.

Стеклянные краны открывают такими же приемами: отмачивают в воде или разбавленной кислоте, нагревают и одновременно осторожно постукивают по крану деревянным предметом.

Сильно заевший кран рекомендуют отмачивать в 5%-ном растворе мыльного порошка, погрузив его в раствор на сутки.

Пластмассовые навинчивающиеся крышки на банках с реактивами иногда не открываются вследствие перекоса при завинчивании крышки или вследствие попадания кристаллов или порошка реактива в углубление винтовой нарезки крышки. Для открывания производится легкое простукивание деревянным предметом с боков и сверху крышки, а также легкое нагревание над пламенем горелки.

Смазки

С м а з к а д л я э к с и к а т о р а. В теплое время года применяют смесь 3 ч. безводного ланолина и 1 ч. желтого вазелина; в холодное время года — смесь 2,5 ч. ланолина с 1,5 ч. вазелина.

С м а з к а д л я к р а н о в. Нагревают в фарфоровой чашке до 120—130° С 10 в. ч. белого вазелина и 4 в. ч. парафина, добавляют небольшими порциями 10 в. ч. мелконарезанного невулканизированного каучука при перемешивании.

Вазелиновую мазь готовят сплавлением равных частей парафина и вазелина.

Парафинирование пробок

Парафинированные пробки устойчивы к воде, к растворам щелочей, соляной и азотной кислотам. Склянки с едкими щелочами и концентрированными растворами щелочей необходимо закрывать парафинированными корковыми пробками.

Корковые пробки обрабатывают сначала раствором 50 *г* глицерина и 30 *г* желатина в 100 *мл* воды. Желатин растворяют в воде, нагретой до 40—50° С и, когда он полностью растворится, добавляют глицерин. В этот раствор погружают хорошо вымытые и высушенные пробки на 15—20 мин. Затем пробки снова моют, сушат и выдерживают 15—20 мин. в расплавленной смеси 70 *г* парафина и 20 *г* вазелина.

Пробки следует поворачивать стеклянной палочкой, чтобы они равномерно покрывались смесью со всех сторон. Затем пробки вынимают и сушат.

Можно вываривать пробки и в одном парафине.

Резиновые пробки для предотвращения растрескивания и затвердевания при длительном употреблении или при высоких температурах пропитывают парафином. Для этого парафин нагревают до 100° С и погружают в него пробку на несколько секунд, самое большее на 1 мин. После этого пробку переносят в сушильный шкаф на проволочную сетку. Под сетку подкладывают кусок асбеста или картона и нагревают до 100—105° С. При этом парафин пропитывает пробку.

Клей и замазка

К р а х м а л ь н ы й к л е й с т е р. Сначала крахмал (10 в. ч.) размешивают с небольшим количеством холодной воды и затем полученную кашицу вливают понемногу, тщательно размешивая, в кипящую воду (100 в. ч.). Для того чтобы клейстер долго мог сохраняться, к нему (еще горячему) добавляют 1 в. ч. порошкообразной буры или квасцов.

С т о л я р н ы й к л е й. 1 *г* столярного клея всыпают в 100 *мл* кипящей воды и кипятят до полного растворения, непрерывно размешивая.

К л е й д е к с т р и н о в ы й. Растворяют отдельно 200 в. ч. белого декстрина и 150 в. ч. гуммиарабика в воде. Смешивают эти растворы и добавляют к ним растворенные в 85 в. ч. воды 5 в. ч.

глицерина, 10 в. ч. сахара, 0,5 в. ч. салициловой кислоты. Раствор фильтруют через слой стеклянной ваты.

Раствор целлулоида в ацетоне. Применяют для склеивания целлулоида, пригоден также для склейки фарфоровых и других материалов. Целлулоидный слой пристает очень прочно к склеиваемой поверхности, если ее предварительно протереть ацетоном.

Воск-канифоль. Эту замазку готовят смешиванием равных частей канифоли и пчелиного воска в расплавленном состоянии. Ею скрепляют деревянные и металлические части, стеклянные, фарфоровые и эбонитовые изделия, нанося ее в жидком виде (нагретой почти до кипения) кисточкой на склеиваемые поверхности. Вода и спирт на замазку не действуют. Т. пл. ~55° С, т. затв. ~47° С.

Менделеевская замазка. Служит для скрепления стекла со стеклом, стекла с металлом. Готовят сплавлением 30,0 *г* канифоли, 8,0 *г* воска, 10,0 *г* мумии (Fe_2O_3) и 1,0 *г* льняного масла.

В металлической чашке расплавляют воск при слабом нагревании, добавляют к нему измельченную канифоль, льняное масло и нагревают смесь (150—200° С) до исчезновения запаха скипидара. Затем добавляют растертую прокаленную мумию, размешивают и нагревают до получения однородной массы.

Для получения более мягкой замазки добавляют еще некоторое количество льняного масла.

Менделеевскую замазку применяют в расплавленном состоянии.

Замазки, устойчивые к кислотам и щелочам. *Замазка из глета с глицерином*. Свинцовый глет (PbO_2) нагревают (300° С) несколько минут на железной пластине и по охлаждении смешивают с глицерином в однородную густую массу. На 100 *г* глета берут 10 *мл* безводного глицерина. Замазка затвердевает через 15—20 мин. Готовят перед употреблением. Замазка выдерживает температуру до 250° С.

Места, подлежащие склеиванию, предварительно смазывают глицерином, а затем накладывают замазку.

Быстро затвердевающая замазка. Получают смешиванием 60%-ного раствора хлорида цинка с тонкоизмельченной, свободной от карбонатов, окисью цинка.

Для удаления карбонатов окись цинка замешивают в кашицу с 2%-ной азотной кислотой (по объему), затем высушивают и прокаливают докрасна в тигле. Прокаленную окись измельчают и хранят без доступа воздуха.

Замазку готовят перед употреблением. Затвердевает она очень быстро (за 1 мин.) и по твердости превосходит все остальные замазки.

Гипс. Предварительно прокаливают и затем замешивают с 1—3%-ным водным раствором желатина.

Глава VI

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

ВЕЩЕСТВА, ТРЕБУЮЩИЕ ОСТОРОЖНОГО ОБРАЩЕНИЯ

Азотная кислота. Концентрированная азотная кислота вызывает серьезные ожоги кожи. Разбавленная кислота при частом попадании на кожу может вызвать экзему. Большую опасность представляют выделяющиеся бурые пары двуокиси азота. Они раздражают дыхательные пути и глаза.

Концентрированная азотная кислота способна взрываться при соприкосновении с веществами-восстановителями: сероводородом, скипидаром, спиртом. При соприкосновении с горючими материалами может произойти воспламенение, сопровождающееся выделением двуокиси азота. Поэтому при тушении пожара необходимо пользоваться противогазом.

Не следует допускать соприкосновения азотной кислоты со скипидаром, карбидами, порошками металлов, солями хлорноватой и пикриновой кислот, а также с горючими материалами.

В случае отравления окислами азота или парами азотной кислоты пострадавшему необходимо вдыхание кислорода и покой. Внутрь дают 2 *г* норсульфазола, сульфазола, сульфазина или сульфидина.

Ацетон. Летучая жидкость. Пары его образуют с воздухом горючие и взрывчатые смеси. Вода в распыленном состоянии является лучшим средством для тушения. Можно также тушить углекислым газом.

Хранят ацетон в стеклянных бутылях, тщательно оберегая их от повреждений. Удобнее эти бутыли помещать в железные ящики. На складах, где хранится ацетон, необходима безопасная в отношении пожара электрическая проводка.

При отравлении парами ацетона необходим чистый воздух, при потере сознания — искусственное дыхание.

Нитрат бария (барий азотнокислый). Ядовит при попадании внутрь организма (в желудок).

Является сильным окислителем.

Не разрешается хранить его вместе с горючими веществами.

При попадании солей бария внутрь необходимо вызвать рвоту и дать слабительные — сульфат магния или сульфат натрия (15—30 *г* в один прием на полстакана воды). Врачом производится промывание желудка через зонд и вводится под кожу 25%-ный раствор сульфата магния.

Бром. Жидкий бром обжигает кожу. Пары брома раздражают дыхательные пути.

При соприкосновении брома с органическими веществами может возникнуть пожар.

Хранят бром изолированно, в стеклянных или глиняных сосудах в негорючей упаковке, оберегая от повреждений.

Едкие щелочи (едкое кали и натр). Сильно действуют на кожу и слизистые оболочки. Особенно опасно попадание даже мельчайших частиц щелочи в глаза.

Работать со щелочами следует в защитных очках. Хранить щелочи необходимо в сухом месте, изолированно от воды и нагрева.

Перманганат калия (калий марганцевокислый). Взрывается при обработке концентрированной серной кислотой и при соприкосновении со спиртом, эфиром, горючими материалами и воспламеняющимися газами.

Хранят вдали от веществ, способных воспламеняться.

Персульфат калия (калий надсернокислый). При соприкосновении с огнем взрывается.

Хранить следует в сухом месте, предохраняя банки с реактивом от повреждений.

Хлорат калия (калий хлорноватокислый, бертолетова соль). **Хлорат натрия.** Опасны при попадании внутрь — сильные кровяные яды. Опасны при пожаре. При соприкосновении с горючими веществами могут взрываться.

Тушить лучше всего водой.

Хранить реактив следует изолированно от горючих веществ, кислот и серы.

Перхлорат калия (калий хлорнокислый). Образует горючие смеси с органическими веществами. Взрывается при соприкосновении с концентрированной серной кислотой.

При тушении применяют воду.

Хранить хлорнокислый калий следует в сухом месте вдали от кислот и горючих материалов.

Кальция окись (негашеная известь). Вызывает раздражение слизистых оболочек и кожи, обжигая их (очень опасна при попадании в глаза!). При обливании окиси кальция водой происходит разогревание и увеличение в объеме, что может привести к разрыву сосуда.

Хранить окись кальция следует в сухом месте. Работать с нею необходимо в защитных очках.

Нитрат калия, нитрат натрия, нитрат магния, нитрат кобальта (калий азотнокислый, натрий азотнокислый, магний азотнокислый, кобальт азотнокислый). Могут вызвать раздражение кожи. Мешки или бочки, пропитанные расплывшимся реактивом, легко воспламеняются. После воспламенения происходит очень интенсивное горение. Если в сфере огня находится небольшое количество реактива, то огонь можно залить большим количеством воды. Если же в сфере огня находится большое количество реактива, то воду не следует применять, так как это может повести к опасному сильному разбрызгиванию расплавленной соли. Тушат песком.

Хранить реактивы следует в сухом месте, не допуская соприкосновения с горючими материалами. Удобнее хранить в стеклянной посуде.

Натрий гидросернистокислый. Самопроизвольно разогревается на воздухе и при соприкосновении с влагой.

Тушат песком или пеной из огнетушителя.

Хранят в стеклянных банках небольшой емкости, поставленных в металлические ящики, в сухом месте, вдали от горючих материалов.

Натрия перекись, калия перекись, бария перекись. Опасны при соприкосновении с огнем. Могут вызвать ожоги кожи подобно металлическому натрию или калию. Сами по себе перекиси не горят и не взрываются, но в смеси с горючими веществами взрывчаты и могут легко воспламеняться при трении, ударе и смачивании небольшим количеством воды. Большие количества перекиси бурно реагируют с водой, и может произойти взрыв.

Тушат сухим песком или кальцинированной содой, но ни в коем случае не водой. Хранят перекиси в отдалении от органических веществ и воды.

Магний металлический, сплавы магния (с высоким процентным содержанием магния). Опасны при пожаре — возможен взрыв и разброс горящих частиц, которые, попадая на кожу, поражают ее. Дым, образующийся при горении магния, может явиться причиной заболевания «литейной лихорадкой». Особенно горюч магний в виде порошка или стружки. Распыленный в воздухе порошок дает взрыв от искры. В компактном состоянии металл трудно воспламеняется. Тонкий порошок при соприкосновении с водой выделяет водород. Опасно соприкосновение порошка магния с хлором, бромом, иодом, окислителями, кислотами и щелочами.

Горящий магний засыпают большим количеством сухого графита. Небольшой огонь можно тушить песком. Нельзя применять воду или огнетушитель (как пенный, так и углекислотный). При тушении горящего магния следует находиться на достаточно безопасном расстоянии и особенно предохранять глаза и лицо.

Хранят магниевую стружку и порошок в металлических, герметически закрывающихся сосудах в отдалении от воды, окислителей, хлора, брома, иода, кислот и щелочей.

Нитрат меди (медь азотнокислая). Ядовита при попадании внутрь (в желудок). Вдыхание в виде мелкодисперсной пыли может вызвать заболевание «меднопротравной лихорадкой».

Муравьиная кислота. Вызывает ожоги кожи. Пары раздражают дыхательные пути. Является горючим веществом. Пары ее с воздухом взрываются.

Сосуды с муравьиной кислотой следует оберегать от повреждений.

Сульфид натрия, сульфид калия (натрий сернистый, калий сернистый). Умеренно горючие вещества. При горении образуются газы (SO_2), раздражающие дыхательные пути и глаза. При взаимодействии с минеральными кислотами обильно выделяется сероводород.

Сосуды с сульфидами натрия и калия следует оберегать от повреждений.

Перекись водорода (30%-ный раствор). Вызывает ожоги кожи (особенно следует оберегать глаза!).

При соприкосновении с органическими веществами перекись водорода может вызвать их воспламенение; при соприкосновении с некоторыми металлами или их соединениями происходит бурная реакция. При тушении применяют воду.

Хранят перекись водорода в стеклянных сосудах, неплотно закрытых, для выхода газа, в холодном месте, в отдалении от горючих материалов. Недопустимо соприкосновение с металлами, вызывающими каталитическое разложение ее, такими, как железо, медь и хром.

Фтористоводородная кислота (плавиковая кислота). Кислота и ее пары чрезвычайно ядовиты — вызывают раздражение кожи, глаз и дыхательных путей. Дым, образующийся в присутствии аммиака, ядовит.

Разрушающе действует на стекло и многие другие вещества. Не действует на платину. Если фтористоводородная кислота оказалась в сфере огня, то для тушения можно применять воду. Если в воздухе содержится фтористый водород, то необходимо надевать изолирующий противогаз (кислородную маску).

Салициловая кислота. Горючее вещество. Температура воспламенения 545° С. В мелкораздробленном состоянии образует с воздухом взрывчатые смеси.

Для тушения применяют воду, песок, огнетушители.

Хранить салициловую кислоту следует в сухом месте.

Нитрат серебра (серебро азотнокислое). Прижигает кожу и слизистые оболочки. При нагревании разлагается с выделением окислов азота.

Хранят в темном месте в банках оранжевого стекла.

Серная кислота. При попадании кислоты на кожу возникают тяжелые ожоги. В случае пожара серная кислота образует опасные пары, которые раздражают и прижигают слизистые оболочки, особенно верхних дыхательных путей.

Кислота разъедает металлы. Может вызвать пожар при соприкосновении с горючими материалами.

Тушить следует песком или золой, применять воду нельзя.

Хранят серную кислоту в стеклянных сосудах, оберегая их от повреждений. При хранении кислоту изолируют от металлических порошков, карбидов, солей азотной, хлорноватой, пикриновой кислот и от горючих материалов.

Сероводород. Ядовит. Пребывание от 30 мин. до 1 часа в атмосфере, содержащей 0,05—0,07 объемн. % сероводорода, вызывает опасное отравление. Следует пользоваться противогазом. Работы с сероводородом в лаборатории производят только под тягой.

Сероводород способен гореть. С воздухом и кислородом образует горючие и взрывчатые смеси (при содержании от 4,3 до 46% сероводорода смесь взрывается). Температура воспламенения 346—349° С.

Соляная кислота. Вызывает ожоги кожи. Ее пары сильно раздражают слизистые оболочки глаз и носа. При соприкосновении со многими металлами выделяет водород, который с воздухом дает взрывчатую смесь.

При тушении пожара применяют воду, соду, известь.

Необходимо оберегать сосуды с кислотой от повреждений. Хранят в отдалении от окислителей, особенно от азотной кислоты и солей хлорноватой кислоты. Недопустимо соприкосновение с металлами.

Уксусная кислота (ледяная). Вызывает тяжелые ожоги кожи. Пары сильно раздражают слизистые оболочки. Опасно соприкосновение с хромовым ангидридом, перекисью натрия и азотной кислотой — может произойти воспламенение. Тушат водой.

Хранят уксусную кислоту в стеклянных сосудах при температуре выше 16° С. Ниже 16° С она переходит в твердое состояние и, расширяясь, может разорвать сосуд.

Хранят уксусную кислоту изолированно от окислителей — хромового ангидрида, перекиси натрия и азотной кислоты.

Этиловый эфир. Обладает наркотическим действием.

С воздухом и кислородом образует горючие и взрывчатые смеси. Температура воспламенения 180° С. Пары эфира в 2,6 раза тяжелее воздуха и могут растекаться на значительные расстояния, достигая отдаленного источника огня. Тушат песком или огнетушителем. Небольшое количество горящего эфира удается потушить четыреххлористым углеродом.

Хранят эфир в стеклянных бутылях или жестяных сосудах, поме-

щенных в железные ящики. Сосуды следует оберегать от повреждений.

Большие количества эфира хранят в неотапливаемом помещении, защищенном от солнечного света и источников пламени. Электропроводка должна быть безопасной в пожарном отношении.

ПЕРВАЯ ПОМОЩЬ ПРИ НЕСЧАСТНЫХ СЛУЧАЯХ

Ожоги

Ожоги могут быть вызваны горячими раскаленными предметами, а также веществами с очень низкой температурой (например, жидкой углекислотой, жидким кислородом) и едкими веществами (щелочами, кислотами, бромом и т. п.).

Меры предосторожности

1) При переноске сосуда с горячей жидкостью необходимо держать его обеими руками, отстранив от себя, поддерживая одной рукой под дно, подложив полотенце. При переноске большого количества стаканов следует пользоваться деревянным подносом с высокими закраинами.

2) Разливка едких жидкостей, кислот, аммиака и т. п. должна производиться при помощи стеклянного сифона с грушей или специального наклоняющегося штатива.

Если нет сифона и штатива, то разливку жидкости производят обязательно вдвоем. Бутыль при этом помещают в корзину с двумя ручками. Разливку следует производить в специальной одежде — резиновом переднике и перчатках. Глаза необходимо предохранять защитными очками.

3) При разбавлении серной кислоты необходимо приливать кислоту тонкой струйкой в холодную воду и при этом размешивать. Нельзя вливать воду в концентрированную серную кислоту.

4) Кислоты или щелочи нейтрализуют только после разбавления.

5) Куски щелочи следует брать пинцетом, щипцами или фарфоровой ложечкой. Необходимо работать в резиновых перчатках.

6) Нельзя засасывать едкие жидкости в пипетку ртом. Засасывание производят при помощи груши.

7) Фильтраты перед нагреванием необходимо перемешать, так как из-за различной плотности верхнего (промывной жидкости) и нижнего слоев может произойти вследствие местного перегрева внезапное вскипание жидкости, что вызывает разбрызгивание или выброс жидкости из стакана.

8) Вскрывать склянки с бромом, перекисью водорода, фтористоводородной кислотой и другими едкими жидкостями необходимо очень осторожно, чтобы не повредить тару; при открывании пробки горло склянки следует держать в направлении «от себя».

Первая помощь при ожоге

1) При ожоге от огня, пара, горячих предметов не следует смачивать обожженное место водой. Ни в коем случае нельзя вскрывать образовавшиеся пузыри и перевязывать ожог бинтом. Обожженное место следует присыпать мукой или смазать растительным маслом. Очень хорошо смочить обожженное место свежеприготовленным 5%-ным водным раствором таннина, применяя для этого сложенный несколько раз бинт, марлю или чистый платок. Смазывание раствором таннина продолжают до тех пор, пока поврежденный участок кожи не станет коричневым.

Различают три степени ожогов. Первая степень — покраснение. Обожженное место обрабатывают ватой, смоченной этиловым спиртом (в крайнем случае, денатуратом).

Вторая степень — образование пузырей. Обожженное место обрабатывают спиртом, как и при ожоге первой степени. Можно обрабатывать также 3%-ным раствором $KMnO_4$ или 5%-ным водным раствором таннина.

Третья степень — омертвение кожной ткани. Накрывают рану стерильной повязкой и вызывают врача.

При слабых ожогах применяют специальную мазь от ожогов.

2) При ожогах кислотами (серной, соляной, азотной, фосфорной), а также бромом промывают ожог большим количеством воды, затем 5%-ным раствором бикарбоната натрия или 10%-ным раствором карбоната аммония, а затем — снова водой. Бром смывают бензолом.

3) При ожогах плавиковой кислотой немедленно промывают проточной водой несколько часов до тех пор, пока побелевшая поверхность кожи не покраснеет. Затем накладывают свежеприготовленную 20%-ную суспензию окиси магния в глицерине.

4) При ожогах щелочами обожженное место промывают большим количеством воды, затем 3—6%-ным (по объему) раствором уксусной кислоты или 1—2%-ным (по объему) раствором соляной кислоты, после чего снова промывают водой.

5) При ожогах глаз щелочами промывают их струей воды. При этом глаз (или глаза) должны быть по возможности открыты. Затем промывают глаза 2%-ным раствором борной кислоты или 3%-ным раствором уксусной кислоты. При поражении глаз кислотами промывают 3—5%-ным раствором бикарбоната натрия.

6) При ожогах полости рта щелочью необходимо полоскание 3%-ным раствором уксусной кислоты или 2%-ным раствором борной кислоты. При ожогах кислотой — полоскание 5%-ным раствором бикарбоната натрия.

При попадании кислоты в дыхательные пути необходимо дышать распыленным при помощи пульверизатора 10%-ным раствором бикарбоната натрия, при попадании щелочи — распыленным 3%-ным раствором уксусной кислоты.

Первая помощь при ранениях

Сначала очищают рану от осколков стекла и т. п. стерильным пинцетом или стерильной марлей, а затем смазывают в окружности раны (но не самое рану!) настойкой иода.

Если порез небольшой, то можно промыть рану водой с мылом и присыпать белым стрептоцидом или порошком другого сульфамидного препарата и перевязать рану стерильным бинтом. Не следует допускать попадания в рану ваты.

При ранениях с одновременным поражением кислотой или щелочью быстро очищают рану от осколков стекла и промывают ее соответствующим раствором (3%-ной уксусной кислотой или 3—5%-ным раствором бикарбоната натрия), затем смазывают по краям раны настойкой иода и забинтовывают стерильным бинтом или марлей. В случае серьезного поражения и сильного кровотечения накладывают тугую повязку (жгут) выше раны для остановки кровотечения. Рану накрывают стерильной марлей до прихода врача. Жгут можно держать не более 2 час.

Отравления

Меры предосторожности при работе с ядовитыми веществами

1) Все работы, связанные с выделением ядовитых газов, выполняют в действующем вытяжном шкафу.

К таким работам относятся: а) растворение металлов и руд в азотной кислоте с выделением окислов азота; б) обработка солянокислых растворов хлоратом калия с выделением хлора; в) выпаривание и обработка плавиковой кислотой и ее солями, связанные с выделением соединений фтора; г) действие кислоты на технический цинк, обычно содержащий мышьяк, сопровождающееся выделением мышьяковистого водорода; д) подкисление растворов, содержащих цианиды; е) подкисление растворов, содержащих роданиды; ж) сильное подкисление растворов, содержащих ферроцианид калия (натрия); з) подкисление растворов сульфидов; и) подкисление растворов, содержащих соли брома; к) выпаривание сероводородных растворов; л) осаждение сульфидов металлов сероводородом; м) очистка и зарядка аппаратов для получения сероводорода; н) прокаливание осадков, содержащих ртуть, мышьяк; о) отгонка хлористого хромила; п) разливка аммиака, брома, пиридина и других едких и пахучих жидкостей.

В тех случаях, когда изоляция от выделяющихся ядовитых газов по условиям работы невозможна, следует работать в специальных защитных масках.

2) Все ядовитые вещества хранят в хорошо закупоренной посуде с надписью на этикетке «яд» в отдельном, запирающемся на замок

шкафу. К таким веществам относятся: цианиды, соли мышьяка, хлорная ртуть, все растворимые соли бария, сероуглерод, фосфор, рвотный камень (калий сурьмяновиннокислый).

3) Работать с ядами необходимо в халатах и резиновых перчатках. Запрещается во время работы с ядами принимать пищу. После работы с ядами следует тщательно вымыть руки. Место, на котором производилась работа с ядами, тщательно протирают несколько раз тряпкой, смоченной теплой водой.

Использованные растворы, содержащие яды, сливают в раковину, после чего посуду прополаскивают водой и только после этого отдают в общую мойку.

Первая помощь при отравлениях

При отравлении ядовитым газом пострадавшего следует немедленно вывести на свежий воздух. Дать вдыхать кислород из кислородной подушки. При заметном ослаблении дыхания производят искусственное дыхание с применением кислорода.

Кислород можно вдыхать из любого источника (баллона, газометра). Для этого на трубку воронки диаметром ~12 *см* надевают резиновую трубку и соединяют ее с источником кислорода. Осторожно открыв кран или вентиль редуктора и отрегулировав требуемый ток кислорода, покрывают воронкой рот и нос пострадавшего.

Пострадавшему дают пить большое количество молока (в некоторых случаях — кофе) и предоставляют покой.

Помощь при отравлениях и важнейшие противоядия (по Государственной фармакопее СССР. VIII изд., 1952 г.)

Симптомы отравления	*Помощь при отравлении*
Азотнокислое серебро	(иитрат серебра, ляпис)
Боли в животе. Слизистая оболочка рта белого или серого цвета. Рвота белыми, темиеющими на свету массами. Головокружеиие. Судороги. Паралич	Промываиие желудка 2%-иым раствором повареиной соли с последующим введеиием слабительного. Виутрь 5%-ный раствор хлористого иатрия по столовой ложке через каждые 10 мин. Белковая вода, молоко, масляиые эмульсии, слизистые отвары. Клизмы из молока и хлористого натрия, масляиые клизмы. Лед на живот. При сильиых болях — морфии
Алкоголь (спирт виииый, амиловый, метиловый, сивушиое масло)	
Коматозное состояиие. Алкогольиый запах и пеиа изо рта. Замедленное и шумиое дыхаиие. Слабый и частый пульс. Холодная и липкая кожа. Па-	Свежий воздух. Промываиие желудка теплой водой. При красиоте лица — высокое положеиие головы, лед. Теплая ваииа с холодным душем. Холод-

дение артериального давления. Понижение температуры. Рвота. Могут быть судороги, бред, галлюцинации

ная клизма с уксусом или поваренной солью. Горчичники на конечности. Вдыхание нашатырного спирта (аммиака, разбавленного 1 : 1) — осторожно, чтобы не обжечь лицо. Внутрь— нашатырный спирт — до 10 капель с водой. Кислород с 5% углекислого газа. Постельный режим

Барий хлористый, азотнокислый, едкий

Рвота, кишечные колики, понос. Обильный пот. Вначале твердый и редкий пульс, затем неправильный и учащенный. Повышение артериального давления. Двоение в глазах. Судороги

Промывание желудка 1%-ным раствором сернокислого натрия. Внутрь— раствор сернокислого натрия (20 : 200) по столовой ложке каждые 5 мин. Внутривенно — 10 *мл* 3%-ного раствора сернокислого натрия. Под кожу — камфора, кофеин, кордиамин.

Бертолетова соль (хлорноватокислый калий)

Тошнота, рвота черно-зелеными массами, боли в животе, понос. Желтуха. Лицо аспидного цвета. Головная боль. Одышка. Боли в области почек. Кровь в моче. Бред, судороги. Цианоз. Коллапс *

Промывание желудка водой, взвесью угля с последующим введением солевого слабительного. Обильное питье щелочных вод или 0,5—1%-ного раствора двууглекислого натрия. Переливание крови после предварительного обильного (500—600 *мл*) кровопускания. Внутривенно 10 *мл* 20%-ного раствора гипосульфита натрия повторно. Вливание изотонического раствора хлористого натрия или глюкозы. Избегать кислые и углекислые напитки, лимоны и спирт

Бром, бромная вода, соли брома

При отравлении парами: слюнотечение. Конъюнктивит. Бронхит, удушье, иногда пневмония

Свежий воздух. Вдыхание водяных паров с небольшой примесью нашатырного спирта. Ингаляция содового раствора. Вдыхание кислорода

При отравлении через рот: бурая окраска языка и слизистой оболочки рта. Сильные боли по всему желудочно-кишечному тракту, рвота, понос. Цианоз. После большого количества солей брома — отсутствие рефлексов, спячка, кома **

Промывание желудка 0,5%-ным раствором гипосульфита натрия. Внутрь— крахмальный клейстер, молоко, белковая вода, щелочные воды, жженая магнезия (MgO) с водой, лед кусочками. Снаружи обожженные места присыпают анестезином и смазывают ланолином. При отравлении солями брома — промывание желудка. Искусственное дыхание

* Коллапс — острое развитие сосудистой недостаточности, характеризующееся общей слабостью, вялостью, но без потери сознания. Низкая температура, бледность, холодный пот, слабый пульс, падение кровяного давления.

** Кома (греч. «кома» — глубокий сон) — глубокое торможение высшей нервной деятельности с отсутствием восприятия внешних раздражений и сознательной реакции на них.

Газы ядовитые (углекислый газ, метан, светильный газ, сероводород, окись углерода, этилен)

Головокружение, головная боль, шум в ушах. Тошнота, иногда рвота. Розовые пятна на скулах, груди и внутренних поверхностях бедер. При отравлении окисью углерода иногда волдыри на теле. Потеря сознания. Резкое ослабление дыхания. Сонливость, коматозное состояние, иногда возбуждение, судороги. Смерть во время сна

Свежий воздух. Кислород с 5% углекислого газа (карбоген). Вдыхание нашатырного спирта. Лобелин. При угаре (отравление окисью углерода) — внутривенно 50—100 *мл* 1%-ного раствора метиленовой синьки в 25%-ном растворе глюкозы. Дают пить кофе или крепкий чай. Теплые ванны с последующим холодным обливанием. Согревание. На конечности — грелки. Постельный режим

Едкие щелочи (едкое кали, едкий натр, «каустик», «каустическая сода», негашеная известь, аммиак, нашатырный спирт, зеленое мыло)

Ожог слизистой оболочки рта, пищевода, желудка и кишок. Слизистая оболочка рта гиперемирована, отечна, беловатой окраски. Сильная боль по тракту пищевода и в желудке. Рвота, часто с кровью. Слюнотечение. Понос с кровью. Бледность. Падение сердечной деятельности

Возможно раннее осторожное промывание желудка водой, подкисленной уксусной кислотой (зонд хорошо смазать маслом). Внутрь 1%-ный раствор винной, уксусной или лимонной кислоты, повторно столовыми ложками через каждые 5 мин. Слизистое питье с прибавлением тех же кислот. Обильное питье молока, масляных эмульсий. При болях глотать лед кусочками. Ингаляция содовым раствором. Постельный режим.

Пораженные участки кожи обмывают водою и накладывают примочку 5%-ным раствором уксусной, лимонной или винной кислоты

Кислоты концентрированные (азотная, серная, соляная, хромовая, уксусная, щавелевая и др.)

Ожог лица и пищеварительного тракта. Боли по тракту пищевода и в подложечной области. Рвота со слизью и кровью. Слюнотечение. Понос с кровью. При ожогах азотной кислотой желтая окраска слизистой оболочки рта, серной и соляной — бурая, уксусной и щавелевой — белая. Специфический запах изо рта и от рвотных масс. Отек слизистой рта и гортани. Явления бронхита. Падение сердечной деятельности. При отравлении уксусной кислотой — желтушная окраска кожи вследствие распада эритроцитов. В моче — белок, кровь, цилиндры и гемоглобин. Повышение температуры

Противопоказаны рвотные и прием внутрь углекисых щелочей. Возможно раннее и обильное промывание желудка водой. Внутрь жженая магнезия (MgO, 20 : 200), известковое молоко, яичный белок, слизистые отвары. Обожженную слизистую оболочку рта и глотки смазывают 2%-ным раствором кокаина или дикаина. Морфин, кофеин, камфора, физиологический раствор. Внутривенно —10 *мл* 10%-ного раствора хлористого кальция. Лед на живот. Ингаляция содовым раствором. Глотать кусочки льда. При отравлении парами соляной кислоты — свежий воздух, вдыхание распыленных водяных паров с примесью нашатырного спирта.

При отравлениях щавелевой кислотой после промывания желудка немед-

ленно внутрь 0,6—1,0 *г* хлористого кальции, растворив его в полустакане воды. Дают пить известковое молоко, известковую воду, взвесь мела в воде. Внутрь уксуснокалиевую соль, диуретин. Внутривенно — глюкоза, изотонический раствор хлористого натрия. Под кожу кофеин, камфора, коразол

М е д ь (медный купорос, сульфат меди, сернокислаи медь и другие соли меди, медные краски)

Слюнотечение, металлический привкус во рту, тошнота, повторная рвота, схваткообразные боли в животе, тенезмы, частый кровянистый стул. Судороги. Коллапс

Рвоту вызывают обильным питьем теплого молока, белковой воды, слизистых отваров. Промывают желудок 0,1%-ным раствором желтой кровяной соли или раствором марганцевокислого калия (1 : 1000). Внутрь 1%-ный раствор марганцевокислого калия по одной столовой ложке каждые 15 мин. или жженой магнезии (MgO) — 30 *г* в стакане воды, белковая вода, солевое слабительное. На живот грелки. Под кожу кофеин, при болях морфин или амнопон. Противопоказаны кислоты, жиры и масла

М ы ш ь я к (мышьяковая и мышьяковистая кислота и их соли, мышьяковистый ангидрид, белый мышьик, швейнфуртская зелень, французская зелень)

Сухость во рту. Слюнотечение. Повториаи рвота, иногда с кровью, боли в животе, холероподобный понос. Бледиость. Цианоз. Желтуха. Потеря сознании. Коллапс. При отравлении мышьяксодержащими красками — зелеиая окраска слизистой оболочки рта и рвотных масс

Обильное промывание желудка водиой взвесью угля, раствором жжеиой магнезии (MgO) — 20,0 *г* на 1 *л* воды. Внутрь противоядие от мышьяка, состоящее из: а) Lig. Ferri sulfurici oxydati 100,0 + Aq. destill. 300,0 и б) Magnesiae ustae 20,0 + Aq. destill. 300,0. Оба состава смешивают перед употреблением и принимают каждые 5 мин. по столовой ложке с теплой водой до прекращения рвоты. Молоко, масляные эмульсии. Согревание тела. на живот грелки. Солевые слабительиые. Под кожу камфора, кофеин, адреналин. Внутривенно — глюкоза, тиосульфат натрия

Н а ш а т ы р и ы й с п и р т (аммиак)

Кашель. Запах аммиака изо рта. Жжение и боли во рту и гортани. Рвота, часто с кровью. Потеря голоса. Головокружение. Слабый пульс. Упадок сил. Похолодание всего тела. Судороги

Возможно раннее и обильное осторожное промывание желудка водой. Внутрь — уксус с водой или 1%-ный раствор лимонной или винной кислоты, слизистые напитки, масляные эмульсии. Вдыхать теплые водяные пары, пары распыленного физиологического раствора. При отеке гортани — трахеотомия. Внутривенно — глюкоза, физиологический раствор. Морфин.

При отравлении парами аммиака вдыхать теплые водяные пары или распыленный изотонический раствор хлористого натрия. Искусственное дыхание

С в и н е ц (окись свинца, уксуснокислый свинец, азотнокислый свинец и другие соли)

Металлический вкус и сухость во рту. Белая окраска языка и слизистой оболочки рта. Головная боль и боль в подложечной области. Рвота серовато-белыми массами. Колики. Черный или кровянистый стул, понос или спазматический запор. Бред, судороги, паралич. Пульс твердый, замедленный. Коматозное состояние

Рвотное — апоморфин и одновремен но внутрь 20—30 *г* сернокислого натрия или магния. Промывание желудка раствором сернокислого натрия, водной взвесью угля. Внутрь противоядие от металлов — Antidotum metallorum. Солевое слабительное. При болях под кожу морфин с атропином, папаверин. Теплые ванны. Внутривенно — хлористый кальций, аскорбиновая кислота

С и н и л ь н а я к и с л о т а (цианистый калий, цианнстый натрий, цианистый водород)

Царапание в носу, горле и трахее. Затрудненное дыхание. Головокружение, сердцебиение. Стеснение в груди. Слабый и редкий пульс. Потеря сознания и чувствительиости. Зрачки сильио расширены. Тонические и клонические судороги. Кома. Слизнстые оболочки и кожа ярко-красной окраски. Выдыхаемый воздух с запахом горького миндаля. Смерть наступает через несколько мвнут

При отравлении (путем вдыхания немедленно удалить пострадавшего из отравленной атмосферы. Свежий воздух. Вдыханне 0,3 *мл* амилнитрата — можно повторно.

Внутривенно 50 *мл* 1%-ного раствора метиленового сннего в 25%-ном растворе глюкозы. Через 25—40 сек. внутривенно 50 *мл* 25%-ного раствора тиосульфата натрия.

При приеме внутрь — немедленное промывание желудка раствором марганцевокислого калия (1 : 1000) или 1—3%-ным раствором перекиси водорода или 5%-ным раствором тиосульфата натрия

Во всех случаях вдыхание кислорода или карбогена, при необходимости — искусственное дыхание. Под кожу цититон или лобелин, кофеин, камфора, адреналин

Р т у т н ы е с о л и (сулема, каломель, киноварь, азотнокислые соли ртути)

Ожог и опухание слизистой оболочки рта. Металлический привкус во рту. Слюнотечение. Сильные жгучие боли по тракту пищевода. Тошнота, рвота с примесью крови, боли в животе, тенезмы, слизисто-кровянистые испражнения, при отравлении каломелью ...

Ртуть металлическая при приеме внутрь, даже в больших количествах, почти не дает отравлений.

При отравлении солями ртути через рот — немедленно внутрь 100 *мл* противоядия от металлов — Antidotum metallorum, после чего через 10 мин.

мелью — испражнения зеленоватого цвета. Поражения почек — сначала полиурия, затем олигурия, до полной анурии. В моче белок, цилиндры, кровь. Кровотечение из половых органов

промывание желудка водяным раствором этого же противоядия (100 *мл* противоядия в 2—4 *л* воды). При отсутствии противоядия промывание желудка водной взвесью угля или жженой магнезией с водой, внутрь — молоко, белковая вода, слизистые отвары, большое количество жидкости. Внутривенно 20 *мл* 40%-ного раствора глюкозы или 10 *мл* 5%-ного раствора тиосульфата натрия. Рот полоскать каждый час раствором перекиси водорода или марганцевокислого калия. Согревание тела, теплые ванны, потение.

Противопоказано введение хлористого натрия, кислот и каких бы то ни было соленых продуктов.

Эфир диэтиловый

При вдыхании: сонливость. Полная потеря чувствительности. Гиперемия лица. Зрачки сужены, при асфиксии — расширены. Падение сердечной деятельности и дыхания. Иногда внезапная остановка дыхания

Свежий воздух. Кислород с 5% углекислого газа. Искусственное дыхание. Гальванизация диафрагмального нерва. Адреналин, стрихнин, кофеин, камфора. При замедленном дыхании — раздражение кожи, давать нюхать нашатырный спирт

Некоторые лекарственные вещества, применяемые при отравлениях

Белковая вода. Один яичный белок разболтать в стакане воды. Обволакивающее.

Известковая вода (Aqua calcis). Внутрь по одной столовой ложке через 5—10 мин. 100 *мл* известковой воды, разбавленной водою до 1 *л*, — для промывания желудка. Обезвреживает яды.

Карбоген (Carbogenium). Смесь углекислого газа (5—7%) с кислородом (до 100%) для вдыхания. Возбуждает дыхание и улучшает кровообращение.

Магнезия жженая. MgO (Magnesia usta). Внутрь 30—50 *г* в стакане воды на один прием, повторно через 1—2 часа. Взвесь 50—70 *г* в 600—800 *мл* воды для промывания желудка. Обезвреживает и адсорбирует яды.

Магний сернокислый (Magnesium sulfurici). Внутрь 20—30 *г* на прием в 1—2 стаканах воды или в виде раствора введение в желудок зондом. Слабительное.

Медь сернокислая (Sol. Cupri sulfuric). 1%-ный раствор. Внутрь чайными ложками каждые 5 мин. до наступления рвоты. Рвотное.

Натрий двууглекислый (Sol. Natrii bicarbonici). Внутрь 2—2,5%-ный раствор столовыми ложками, 1—2%-ный для промывания желудка. Обезвреживает яды.

Натрий хлористый (Sol. Natrii chlorati). 2—5%-ный раствор. Для промывания желудка или для питья столовыми ложками каждые 10 мин. (при отравлении азотнокислым серебром).

Противоядие от металлов (Antidotum metallorum). Внутрь 50—100 *мл* или 200 *мл*, разбавив в 300 *мл* воды для промывания желудка. Нейтрализует яды (тяжелые металлы, мышьяк).

Противоядие от мышьяка (Antidotum arsenici). Внутрь по столовой ложке каждые 5 мин. до прекращения рвоты (перед употреблением взбалтывать). Нейтрализует яды.

Слизистые отвары (Mucilago salep или Micilago gummi arabici). Внутрь 15—20 *мл*, разведя 200 *мл* воды и добавив 15—20 *г* сахара. Прием столовыми ложками через 5—10 мин. Обволакивающее.

Тиосульфат натрия (Sol. Natrii hyposulfurosi). 0,5%-ного раствора для промывания желудка 700—1000 *мл*. 5%-ного под кожу — 100 *мл*. 10—30%-ного внутривенно — 20—50 *мл*. Обезвреживает яды.

Уголь активированный (Carbo activatus). Внутрь взвесь из одной столовой ложки активированного угля в двух стаканах воды; для промывания желудка взвесь из одной столовой ложки угля в 500 *мл* воды. Адсорбирует яды.

Меры предосторожности при работе с огнеопасными веществами

1. Запрещается хранить в рабочих помещениях лабораторий горючие (огнеопасные) вещества в количествах, превышающих 1 *кг* каждого названия, и не более 3—4 *кг* в общей сложности.

Огнеопасными веществами считают: эфиры (этиловый, петролейный и др.), спирты (этиловый, метиловый, амиловый и др.), бензин, бензол, ацетон, перекись натрия (или калия) и т. д.

2. Огнеопасные вещества, находящиеся непосредственно в лаборатории, хранят в специальном железном шкафу или в ящике с надписью «огнеопасные вещества».

3. Во время разливки огнеопасных веществ запрещается иметь в этом помещении открытое пламя: зажжённые горелки, а также зажигание спичек, курение и т. п. То же относится и к перегонке (дистилляции) огнеопасных веществ и экстрагированию ими. Для этого применяют электрические нагреватели закрытого типа.

4. Запасные количества огнеопасных веществ хранят в сухом каменном помещении с хорошей вентиляцией и естественным освещением.

5. На случай пожара в каждом помещении лаборатории, а особенно в местах хранения огнеопасных веществ должны быть противопожарные средства: ящик с песком и совочек для засыпки, огнетушители, пожарный рукав, листовой асбест и плотное покрывало.

Огнетушители через определенные промежутки времени проверяют и перезаряжают.

Если горящие вещества не растворяются в воде (например, бензин, скипидар, эфир), то их водой тушить нельзя. Растворимые в воде вещества (спирты, ацетон и др.) можно тушить водой.

Меры предупреждения взрывов

1. Необходимо тщательно следить за состоянием газопроводной системы (соединительные муфты, краны), не допуская неисправностей. Закрывать все краны по окончании работы.

В случае обнаружения в помещении светильного газа необходимо

проветрить помещение, не зажигая огня и не включая (или выключая) электричество (искра может вызвать взрыв).

При поисках повреждений в газопроводе нельзя пользоваться пламенем, для этого применяют мыльную пену.

2. Легколетучие жидкости (эфиры, спирты, ацетон, сероуглерод, бензол и др.) следует хранить в холодном и темном месте.

3. Легко разлагающиеся и дающие взрыв вещества, такие, как перекись водорода, перекись натрия (или калия), следует хранить в небольших количествах, защищая их от засорения пылью, от влаги и света.

4. Запрещается растирать хлорноватокислый калий (бертолетову соль) вместе с органическими веществами.

5. Баллоны со сжатыми газами необходимо предохранять от толчков, особенно во время транспортировки, а также от механических повреждений и нагреваний.

Баллон должен быть снабжен редукционным вентилем, который содержат в чистоте, особенно от масла. В нерабочем состоянии на баллон должен быть навинчен колпак. Запрещается работать с неисправными баллонами, а тем более исправлять их своими силами. Для уплотнения соединительных гаек в баллонах, содержащих кислород, запрещается применять прокладки из резины, эбонита, каучука и других органических веществ.

Не следует опорожнять баллон от газа до конца.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Растворимость металлов

Алюминий. а) Хорошо растворяется в соляной кислоте. Медленно растворяется в концентрированной и разбавленной HNO_3 и разбавленной H_2SO_4.

б) Алюминий и его сплавы хорошо растворяются в концентрированных растворах едких щелочей (20—40% NaOH или KOH).

Бериллий. Хорошо растворяется в соляной и серной кислотах, а также в азотной кислоте при нагревании. Холодная азотная кислота пассивирует металл вследствие образования пленки окиси бериллия.

Бор. Растворяется в кислотах-окислителях: в концентрированных азотной и серной, а также в хлорной при нагревании до белого дыма. Сплавляется с едкими щелочами, образуя метабораты.

Ванадий. Растворяется на холоду в «царской водке» и в азотной кислоте. При нагревании растворяется в концентрированной серной и плавиковой кислотах. Сплавляется со щелочами, образуя соли ванадиевой кислоты (ванадаты). Нерастворим в разбавленных серной и соляной кислотах.

Висмут. Хорошо растворяется в разбавленной азотной кислоте, в смеси азотной и соляной кислот, в горячей концентрированной серной кислотах. Нерастворим в разбавленных соляной и серной кислотах.

Вольфрам. Нерастворим в серной и соляной кислотах. Концентрированная азотная кислота и «царская водка» окисляют вольфрам с поверхности, переводя его в нерастворимую вольфрамовую кислоту. Растворяется в смеси плавиковой и азотной кислот. Растворим в смесях кислот, содержащих фосфорную кислоту, вследствие образования комплексной вольфрамо-фосфорной кислоты ($H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot xH_2O$).

Растворяется в насыщенном растворе щавелевой кислоты в присутствии перекиси водорода. Сплавляется со щелочами или Na_2CO_3 в присутствии окислителей (например, $KClO_3$) с образованием солей вольфрамовой кислоты.

Гафний. В соляной и серной кислотах нерастворим. Легко растворяется в «царской водке» и плавиковой кислоте.

Германий. Хорошо растворяется в «царской водке», а также в щелочном растворе перекиси водорода. Кислоты на германий действуют слабо; в азотной кислоте образуется гидрат двуокиси германия.

Железо. Легко растворяется в азотной кислоте, разбавленной серной, а также в соляной кислоте. Чистейшее железо растворяется в азотной кислоте, но не растворяется в соляной.

Золото. Растворяется в смеси соляной и азотной кислот.

Индий. Легко растворяется в соляной кислоте, медленно — в серной, с трудом в концентрированной азотной кислоте.

Кадмий. Растворяется в горячей разбавленной азотной кислоте. Плохо растворяется в разбавленной соляной и серной кислотах; растворение ускоряется в присутствии перекиси водорода.

Кобальт. Растворяется в разбавленной азотной кислоте, а также в разбавленной соляной и серной кислотах. Концентрированные серная и азотная кислоты пассивируют кобальт.

Лантан. Легко растворяется в кислотах с образованием солей трехвалентного лантана.

Магний. Легко растворяется во всех разбавленных кислотах, в т. ч. и в уксусной. Растворяется в концентрированных растворах хлорида аммония.

Марганец. Растворяется в разбавленных азотной, соляной и серной кислотах с образованием солей двухвалентного марганца (Mn^{2+}). В концентрированной серной кислоте растворяется с выделением SO_2.

Медь. Легко растворяется в азотной кислоте. Нерастворима в соляной и в разбавленной серной кислотах. Концентрированная серная кислота растворяет медь при нагревании до паров H_2SO_4. Соляная кислота растворяет медь в присутствии окислителей (например, Fe^{3+}, H_2O_2, HNO_3 и т. д.).

Молибден. Легко растворяется в «царской водке» и в смеси плавиковой и азотной кислот. Растворяется в концентрированной серной кислоте при нагревании до паров H_2SO_4. В разбавленной соляной кислоте растворяется при нагревании очень медленно.

Сплавляется со щелочами в присутствии окислителей. Концентрированная азотная кислота пассивирует молибден.

Мышьяк. Растворяется в смеси азотной и соляной кислот, в концентрированной серной кислоте при нагревании до паров H_2SO_4. Нерастворим в соляной и разбавленной серной кислотах.

Никель. Растворяется в разбавленной азотной кислоте. В концентрированной азотной кислоте пассивируется и не растворяется. Плохо растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах.

Ниобий. Нерастворим в «царской водке» и концентрированной азотной кислоте. Растворяется в плавиковой кислоте с добавкой азотной кислоты. Концентрированная серная кислота с добавкой $(NH_4)_2SO_4$ или K_2SO_4 растворяет ниобий при нагревании до паров H_2SO_4. Сплавляется со щелочами, образуя соли-ниобаты.

Олово. Растворяется в соляной кислоте и в смеси соляной и азотной кислот. Растворяется в концентрированной серной кислоте при нагревании. В азотной кислоте образуется нерастворимый осадок метаоловянной кислоты H_2SnO_3.

Платина. Растворяется в смеси соляной и азотной кислот.

Рений. Растворяется в азотной кислоте с образованием раствора рениевой кислоты. Концентрированная серная кислота при нагревании медленно растворяет рений. Соляная и разбавленная серная кислоты очень медленно растворяют его.

Ртуть. Хорошо растворяется в азотной кислоте, а также в концентрированной серной при нагревании. Нерастворима в соляной кислоте и в разбавленной серной.

Свинец. Хорошо растворяется в разбавленной азотной кислоте. Соляная и серная кислоты растворяют свинец лишь при нагревании. Растворяется в уксусной кислоте.

Селен. Растворяется в азотной кислоте с образованием растворимой селенистой кислоты H_2SeO_3. Растворяется также в «царской водке».

Серебро. Легко растворяется в азотной кислоте; при нагревании растворяется в концентрированной серной кислоте. Нерастворимо в соляной, а также на холоду в серной кислотах.

Сурьма. Растворяется в концентрированной серной кислоте при нагревании до паров H_2SO_4, в смеси азотной и соляной кислот, в смеси азотной кислоты с винной.

В концентрированной азотной кислоте образует нерастворимую четырехокись Sb_2O_4.

Таллий. Легко растворяется в азотной кислоте. В серной кислоте растворяется труднее, в соляной — плохо вследствие образования малорастворимого хлорида одновалентного таллия.

Тантал. Нерастворим в «царской водке» и в азотной кислоте. На него не действует плавиковая кислота (в отсутствие платины). Концентрированная серная кислота лишь при нагревании действует на металл. Растворяется в плавиковой кислоте с добавкой азотной. Металл сплавляется со щелочами, образуя танталаты.

Теллур. Растворяется в азотной кислоте с образованием растворимой теллуристой кислоты H_2TeO_3. Растворим в «царской водке», в концентрированной серной кислоте, в растворах $NaOH$ и KCN.

Титан. Растворяется в разбавленной 1 : 1 соляной и разбавленной 1 : 5 серной кислотах с образованием солей трехвалентного титана фиолетового цвета. Очень легко растворяется в разбавленной плавиковой кислоте и в смеси плавиковой и азотной кислот.

Азотная кислота пассивирует титан вследствие образования нерастворимой метатитановой кислоты. Такой пассивированный титан плохо растворяется в соляной и серной кислотах.

Торий. Легко растворяется в концентрированной соляной кислоте и в смеси соляной и азотной кислот. Одна азотная кислота пассивирует металл.

Уран. Растворяется в разбавленных серной и соляной кислотах, а также в хлорной кислоте. Азотная кислота на холоду пассивирует уран [при растворении образуется нитрат уранила $UO_2(NO_3)_2$].

Хром. Легко растворяется в соляной и хлорной кислотах, а также в разбавленной серной кислоте. В азотной кислоте хром с поверхности пассивируется, и дальнейшее растворение его протекает крайне медленно.

Церий. Легко растворяется в кислотах с образованием солей трехвалентного церия.

Цинк. а) Хорошо растворяется в азотной, серной и соляной кислотах.

б) Цинк и его сплавы хорошо растворяются в концентрированных растворах едких щелочей ($NaOH$ и KOH).

Цирконий. Растворяется в «царской водке» и плавиковой кислоте, а также в смеси плавиковой и азотной кислот. Медленно растворяется в серной и концентрированной соляной кислоте. Устойчив к действию 5%-ной соляной кислоты даже при нагревании.

Легко переводится в раствор мокрым сплавлением (на 10 *мл* концентрированной H_2SO_4 добавляют 3 *г* K_2SO_4).

Характеристика ионообменных смол

Ионитами называют твердые, нерастворимые в воде и органических растворителях природные или искусственные материалы, способные к ионному обмену.

Практическое применение в аналитической химии получили синтетические ионообменные смолы; они представляют собой высокополимерные соединения с сетчатой или трехмерной структурой строения.

Иониты с подвижным ионом водорода называют катионитами. Иониты с гидроксильными ионами называют анионитами.

В зависимости от химического состава и степени диссоциации иониты делятся на четыре группы:

1) сильнокислотные катиониты характеризуются легкостью вытеснения из них ионов водорода другими ионами. Активными группами являются сульфогруппы (SO_3H) или фосфорнокислые группы (PO_3H_2);

2) слабокислотные катиониты характеризуются незначительной обменной способностью при низких значениях pH. Содержат в основном карбоксильные группы ($COOH$);

3) сильноосновные аниониты характеризуются хорошей диссоциацией в кислой, нейтральной и щелочной средах. Содержат активные группы четвертичного аммонийного основания ($-\overset{+}{N}R_3$) или пиридиновые группы ($-\overset{+}{N}-C_5H_4$);

4) слабоосновные аниониты характеризуются хорошей диссоциацией в кислой среде. Содержат вторичные (=NH) или третичные (≡N) аминогруппы.

Ионообменные смолы должны удовлетворять следующим требованиям: они должны обладать высокой обменной способностью (обменной емкостью); хорошими кинетическими свойствами (достаточной скоростью ионного обмена); механической прочностью, химической устойчивостью по отношению к кислотам, щелочам, окислителям и восстановителям; нерастворимостью в воде и органических растворителях; должны легко регенерироваться и иметь длительный срок службы.

Наилучшей формой зерна ионита является сферическая форма.

Ионообменная способность (обменная емкость) ионитов характеризуется следующими показателями:

1. Статическая обменная емкость выражается в *мг-экв/г* сухой смолы. Определяется путем контакта в колбе 1—5 *г* ионита со 100 —250 *мл* раствора солей или кислоты в течение 1—2 суток. Определение основано на реакции ионного обмена и характеризуется количеством ионов, поглощенных ионитом в условиях равновесия с учетом влияния концентрации и pH раствора.

2. Динамическая (рабочая) обменная емкость выражается в *мг-экв/л* или в *г-экв/м*^{3} набухшего ионита. Определяется пропусканием раствора солей или кислот определенной концентрации с постоянной скоростью через колонки с ионитом. Определение основано на реакции ионного обмена в неравновесных условиях. Динамическая обменная емкость характеризуется количеством ионов, поглощенных ионитом, до появления их в фильтрате.

3. Полная (общая) обменная емкость выражается в *мг-экв/г* сухой смолы или *мг-экв/л* набухшей смолы. Определяется методом нейтрализации — кислотного катионита раствором едкой щелочи (NaOH или KOH), а анионита — раствором кислоты (HCl или H_2SO_4) в статических и динамических условиях.

Иониты отечественного производства

Катионит сильнокислотный КУ-1. Черные зерна неправильной формы, размером от 0,3 до 2,0 *мм*. Содержит сульфогруппу (SO_3H) и фенольный гидроксил (OH). Обладает высокой механической прочностью. Стоек к органическим растворителям и кислотам. Нестоек к концентрированным растворам щелочей и окислителям, особенно при высоких температурах. Статическая обменная емкость по 0,1 *N* раствору $CaCl_2$—не менее 1,6 *мг-экв/г* по 0,1 *N* раствору NaOH — не менее 4 *мг-экв/г*. Динамическая обменная емкость (по 0,007 *N* раствору HCl) — не менее 540 *мг-экв/л*. Относительная набухаемость 1,15—1,80 *мл/г*. Насыпной вес набухшего катионита~0,33 *г/мл*, товарного катионита 0,60—0,75 *г/мл*. Окисляемость фильтрата — не более 9 *мг* O/*г*. Влажность имеющегося в продаже катионита — не более 50%.

Кроме катионов металлов катионит КУ-1 хорошо сорбирует органические катионы — красители, органические коллоиды и аминокислоты.

Катионит сильнокислотный КУ-2. Желтоватые зерна правильной шарообразной формы, размером 0,3—2 *мм*. Содержит сульфогруппу (SO_3H). Выпускается двух сортов — А и Б. Отличается хорошей стойкостью к щелочам — кислотам и окислителям. Обладает хорошей механической прочностью, устойчив при 120—130°. Статическая обменная емкость по 0,1 *N* раствору NaOH — не менее 4,3 *мг-экв/г*. Статическая обменная емкость по 0,1 *N* раствору $CaCl_2$ — не менее 4,2 *мг-экв/г*. Динамическая обменная емкость (по 0,007 *N* раствору $CaCl_2$) — не менее 1200 *мг-экв/л*. Абсолютная набухаемость — не более 3 *мл/г*. Окисляемость фильтрата — не более 3 *мг* O/*г*. Влажность имеющегося в продаже катионита — не. более 50%.

Катионит слабокислотный КБ-4. Прозрачные белые или желтоватые зерна правильной шарообразной формы. Содержит одну ионогенную группу — карбоксил (COOH). Выпускаются двух марок: КБ-4 КБ-4П-2. Обладает высокой механической прочностью и химической стойкостью. Термостоек — активно работает при температуре до 160—180° С. Размер зерна КБ-4 0,3—2,0 *мм*, КБ-4П-2 0,3—0,8 *мм*. Насыпной вес не ниже 0,55 *г/мл*. Статическая обменная емкость по 0,1 *N* раствору NaOH — не менее: КБ-4 8,5 *мг-экв/г*, КБ-4П-2 9,5 *мг-экв/г*. Абсолютная набухаемость в Na^+-форме: КБ-4 не более 4 *г/мл*; КБ-4П-2 не более 6 *г/мл*; в H^+-форме: КБ-4 не более 3 *г/мл*; КБ-4П-2 не более 2,5 — 2,9 *г/мл*. Окисляемость фильтрата—не более 3 *мг* O/*г*. Влажность имеющегося в продаже катионита — не более 50%.

Анионит сильноосновный АВ-16. Светло-коричневые зерна неправильной формы. Размер зерен от 0,3 до 2,0 *мм* (мельче 0,3 *мм* — не более 5%, крупнее 2,0 *мм* — не более 5%). Содержит несколько ионогенных групп: вторичных (=NH), третичных (≡N) аминогрупп, а также четвертичные пиридиновые группы ($-\overset{+}{N}-C_5H_4$). Устойчив к растворам кислот и оснований. Насыпной вес имеющегося в продаже ионита — не менее 0,6 *т/м*^{3}. Статическая обменная емкость по 0,1 *N* раствору соляной кислоты — не менее 7 *мг-экв/г*. Динамическая обменная емкость по 0,001 *N* раствору хлорида натрия —не менее 190 *г-экв/м*^{3}. Динамическая обменная емкость по раствору кремневой кислоты (10 *мг/л*) при удельном расходе NaOH — не более 400 *г/г-экв*; емкость — не менее 150 *г-экв/м*^{3}. Превышение окисляемости фильтрата по сравнению с окисляемостью дистиллята — не более 1 *мг/л*.

Влажность имеющегося в продаже анионита — не более 60%.

Анионит сильноосновный АВ-17. Желтые зерна правильной шарообразной формы, размером от 0,35 до 1,2 *мм*. Содержат в молекулярной решетке активные четвертичные аммонийные основания ($-\overset{+}{N}R_3$). Анионит стоек к действию кислот, щелочей и окислителей, в т. ч. к азотной кислоте. Может устойчиво работать при температуре до 50° С. Насыпной вес — 0,74 *т/м*^{3}. Статическая обменная емкость по 0,1 *N* раствору HCl — 4,3 *мг-экв/г*; по 0,1 *N* раствору NaCl 3,5—4,0 *мг-экв/г*. Динамическая обменная емкость по 0,001 *N* раствору NaCl при удельном расходе 200 *г/г-экв* NaOH составляет 600 *г-экв/м*^{3}, по кремневой кислоте — 400 *г-экв/м*^{3}. Абсолютная набухаемость в OH-форме — не более 3,34*мл/г*. Влажность 30—50%.

Анионит слабоосновный АН-2Ф. Коричневые зерна неправильной формы, размером от 0,3 до 1,6 *мм*. (Содержание фракции менее 0,3 *мм* и более 1,6 *мм* — не более 5%; содержание фракции от 0,5 до 1,6 *мм* — не менее 70%.)

Содержит вторичные (=NH) и третичные (≡N) аминогруппы. Функционирует только в кислой среде. Устойчив к действию кислот и оснований. Не окисляется кислородом, растворенным в воде. Работает в интервале температур 20—50° С. Насыпной вес — не менее 0,55 *т/м*^{3}. Статическая обменная емкость по 0,1 *N* раствору HCl — не менее 9,2 *мг-экв/г*. Динамическая обменная емкость по 0,0035 *N* раствору HCl — не менее 440 *мг-экв/л*. Остаточное содержание хлора в фильтрате — не более 3 *мг/л*. Обменная емкость сильно зависит от концентрации кислоты и от скорости пропускания раствора через колонку. Влажность имеющегося в продаже анионита — не выше 25%.

Анионит промежуточной основности ЭДЭ-10п. Коричневые зерна неправильной формы со стекловидным изломом. Размер зерен — от 0,4 до 1,7 *мм*. Содержит вторичные (=NH) и третичные (≡N) аминогруппы, а также некоторое количество четвертичных аммонийных групп ($=\overset{+}{N}R_3$). Обладает слабоосновными и частично сильноосновными свойствами. Анионит устойчив к действию растворов кислот и щелочей. Статическая емкость по 0,1 *N* раствору H_2SO_4 — 9 *мг-экв/г*. Динамическая обменная емкость по 0,001 *N* раствору NaCl при удельном расходе NaOH не более 210 *г-экв/л* составляет не менее 70 *мг-экв/л*. Окисляемость фильтрата не должна превышать окисляемость дистиллята более чем на 1 *мг* O на 1 *л*. Насыпной вес имеющегося в продаже анионита — не менее 0,6 *т/м*^{3}. Влажность — не более 15%.

Способен поглощать из слабокислых растворов не только анионы, но и катионы, образуя комплексные соединения с ионами тяжелых металлов (Co, Cd, Zn, Pb и др.).

Зарубежные иониты

Вофатиты. Катионит KPS (или KPS 200). Полимеризованная сульфокислотная смола. Сильнокислотный катионит. Обменная емкость (*г* CaO на 100 *мл* смолы) 3,5—4,0. Величина зерна 0,3—1,0 *мм*. Максимальная рабочая температура 115° С. Вес литра набухшей смолы 750—800 *г*.

Катионит F. Фенолсульфокислотная смола. Сильнокислотный катионит. Обменная емкость 1,8—2,0 *г* CaO на 100 *мл* смолы. Величина зерна 0,3—1,5 *мм*. Вес литра набухшей смолы 700—750 *г*. Максимальная рабочая температура 50° С.

Катионит P. Фенолсульфокислотная смола. Сильнокислотный катионит. Обменная емкость 0,9—1,0 *г* CaO на 100 *мл* смолы. Величина зерна 0,3—1,5 *мм*. Вес литра набухшей смолы 650—750 *г*. Максимальная рабочая температура 97° С.

Катионит CP (или CP 300). Полимеризованная карбоновокислая смола. Слабокислотный катионит. Обменная емкость 4,0—4,5 *г* CaO на 100 *мл* смолы. Размер зерна 0,3—1,0 *мм*. Вес литра набухшей смолы 750—800 *г*. Максимальная рабочая температура 30° С. Является селективным адсорбентом.

Катионит CN. Фенолкарбоновокислая смола. Слабокислотный катионит. Обменная емкость 0,8—1,8 *г* CaO на 100 *мм* смолы. Размер зерна 0,3—1,5 *мм*. Вес литра набухшей смолы 800—850 *г*. Максимальная рабочая температура 30° С.

Анионит N. Ароматическая аминосмола. Обменная емкость 1,2 *г* CaO на 100 *мл* смолы. Размер зерна 0,3—1,5 *мм*. Вес литра набухшей смолы 600—700 *г*. Максимальная рабочая температура 30° С. Селективный адсорбент. Применяют для разделения сильных и слабых кислот.

Анионит MD. Ароматическая аминосмола. Обменная емкость — 2,0 *г* CaO на 100 *мл* смолы. Размер зерен 0,3—1,5 *мм*.Вес литра набухшей смолы 700—750 *г*. Максимальная рабочая температура 30° С.

Анионит L 150. Полиалкилиминовая смола. Обменная емкость 3,5—4,0 *г* CaO на 100 *мл* смолы. Размер зерен 0,3—1,5 *мм*. Вес литра набухшей смолы 600—700 *г*. Максимальная рабочая температура 50° С.

Анионит L 165. Полиалкилениминовая смола. Обменная емкость—5 *г* SiO_2 на 1 *л* смолы. Размер зерна 0,3—1,5 *мм*. Вес литра набухшей смолы 600—700 *г*. Максимальная рабочая температура 50° С.

Леватиты. Катионит PN. Фенолсульфоновокислая смола. Сильнокислотный катионит. Обменная емкость 1,3—1,4 *г* CaO на 100 *мл* смолы. Размер зерна 0,3—2,0 *мм*. Вес литра набухшей смолы 600—700 *г*. Максимальная рабочая температура 95° С (для смолы в H^+-форме 30° С).

Катионит KS. Сульфосмола. Сильнокислотый катионит. Обменная емкость 1,6—1,8 *г* CaO на 100 *мл* смолы. Размер зерна 0,3—2,0 *мм*. Вес литра набухшей смолы 650—750 *г*. Максимальная рабочая температура 50° С (для смолы в H^+-форме 30° С).

Катионит KSB. Сульфосмола. Сильнокислотный катионит. Обменная емкость 2,3—2,5 *г* CaO на 100 *мл* смолы. Размер зерна 0,3—1,5 *мм*. Вес литра набухшей смолы 650—750 *г*. Максимальная рабочая температура 50° С (для смолы в H^+-форме 30° С).

Катионит S 100. Стиролсульфосмола. Слабокислотный катионит. Обменная емкость 3,0—4,5 *г* CaO на 100 *мл* смолы. Максимальная рабочая температура 120° С.

Катионит. C. Карбоксильная смола. Слабокислотный катионит. Обменная емкость 1,0—1,2 *г* Сао на 100 *мл* смолы. Размер зерна 0,3—2,0 *мм*. Вес литра набухшей смолы 650—750 *г*. Максимальная рабочая температура 30° С.

Катионит CN. Карбоксильная смола. Слабокислотный катионит. Обменная емкость 2,0—4,0 *г* CaO на 100 *мл* смолы. Размер зерна 0,5—1,5 *мт*. Максимальная рабочая температура 100° С.

Анионит M. Смола, полученная поликонденсацией. Содержит группы—NH_2 и =NH. Сильно основный анионит. Обменная емкость 1,0—1,3 CaO на 100 *мл* смолы. Размер зерна 0,3—2,0 *мм*. Вес литра набухшей смолы 650—750 *г*. Максимальная рабочая температура 30° С.

Анионит M 1. Смола, полученная поликонденсацией. Содержит группы =NH и —NH_2. Анионит более сильно основный, чем анионит M. Обменная емкость 3,0—3,5 *г* CaO на 100 *мл* смолы. Размер зерна 0,3—2,0 *мм*. Вес 1 *л* набухшей смолы 600—650 *г*. Максимальная рабочая температура 30° С.

Анионит MN. Смола, полученная поликонденсацией. Содержит группы —$\overset{+}{N}R_3$. Сильно основный анионит. Обменная емкость 0,5—2,2 *г* CaO на 100 *мл* смолы. Максимальная рабочая температура 40—50° С.

Анионит M11. Смола, полученная поликонденсацией. Содержит группы —NH_2 и —$\overset{+}{N}R_3$. Применяют для удаления SiO_2 из обессоленной воды. Обменная емкость — 5 *г* SiO_2 на 1 *л* смолы. Размер зерна 0,3—2,0 *мм*. Вес литра набухшей смолы 650—700 *г*. Максимальная рабочая температура 30° С.

Ниже дается перечень зарубежных ионитов, близких по своим свойствам.

Катиониты

Сильнокислотные:

1) вофатит KPS (или KPS 200), амберлит IR-120, дауэкс 50, дуолит C20, леватит S 100, нальцит HCR, пермутит Q (или RS), цеокарб 225;
2) вофатит F (и P), амберлит IR-1 (и IR-100), дауэкс 30, дуолит C30, леватит KSN (PN), цеокарб 215 (и 315).

Слабокислотные:

1) вофатит CP (или CP 300), амберлит IRC 50, цеокарб 226;
2) вофатит CN, дуолит CS100, леватит CNO, цеокарб 216.

Аниониты

Сильно основные:

вофатит SBW, амберлит IRA-400 (и IRA-410), дауэкс 1 (и 2), леватит M 500 (и M 600), нальцит SAR (и SBR), пермутит ES (и ESB)

Средн еосновные:

вофатит L 150, леватит MJH (и MN)

Слабоосновные:

вофатит N, амберлит IR-4B (и IR-45), де-ацидите E, дауэкс 3, дуолит A 2, пермутит Б.

Адсорбенты

Вофатит EW (и EZ), амберлит IRA-401 (IRA-401S), асмит 173 (224 и 259), пермутит AS.

Таблица I

Атомные веса элементов (1962 г.)

Элемент	Символ	Атомный вес по C^{12}	Элемент	Символ	Атомный вес по C^{12}
Азот	N	14,0067	Неон	Ne	20,183
Актиний	Ac	227	Нептуний	Np	237
Алюминий	Al	26,9815	Никель	Ni	58,71
Америций	Am	243	Ниобий	Nb	92,906
Аргон	Ar	39,948	Нобелий	No	255
Астатин	At	210	Олово	Sn	118,69
Барий	Ba	137,34	Осмий	Os	190,2
Бериллий	Be	9,0122	Палладий	Pd	106,4
Берклий	Bk	247	Платина	Pt	195,09
Бор	B	10,811	Плутоний	Pu	242
Бром	Br	79,909	Полоний	Po	210
Ванадий	V	50,942	Празеодим	Pr	140,907
Висмут	Bi	208,980	Прометий	Pm	147
Водород	H	1,00797	Протактиний	Pa	231
Вольфрам	W	183,85	Радий	Ra	226
Гадолиний	Gd	157,25	Радон	Rn	222
Галлий	Ga	69,72	Рений	Re	186,2
Гафний	Hf	178,49	Родий	Rh	102,905
Гелий	He	4,0026	Ртуть	Hg	200,59
Германий	Ge	72,59	Рубидий	Rb	85,47
Гольмий	Ho	164,930	Рутений	Ru	101,07
Диспрозий	Dy	162,50	Самарий	Sm	150,35
Европий	Eu	151,96	Свинец	Pb	207,19
Железо	Fe	55,847	Селен	Se	78,96
Золото	Au	196,967	Сера	S	32,064
Индий	In	114,82	Серебро	Ag	107,870
Иод	J	126,9044	Скандий	Sc	44,956
Иридий	Ir	192,2	Стронций	Sr	87,62
Иттербий	Yb	173,04	Сурьма	Sb	121,75
Иттрий	Y	88,905	Таллий	Tl	204,37
Кадмий	Cd	112,40	Тантал	Ta	180,948
Калий	K	39,102	Теллур	Te	127,60
Калифорний	Cf	249	Тербий	Tb	158,924
Кальций	Ca	40,08	Технеций	Tc	97
Кислород	O	15,9994	Титан	Ti	47,90
Кобальт	Co	58,9332	Торий	Th	232,038
Кремний	Si	28,086	Тулий	Tu	168,934
Криптон	Kr	83,80	Углерод	C	12,01115
Ксенон	Xe	131,30	Уран	U	238,03
Кюрий	Cm	247	Фермий	Fm	253
Лантан	La	138,91	Фосфор	P	30,9738
Литий	Li	6,939	Франций	Fr	223
Лютеций	Lu	174,97	Фтор	F	18,9984
Магний	Mg	24,312	Хлор	Cl	35,453
Марганец	Mn	54,9381	Хром	Cr	51,996
Медь	Cu	63,54	Цезий	Cs	132,905
Менделевий	Md	256	Церий	Ce	140,12
Молибден	Mo	95,94	Цинк	Zn	65,37
Мышьяк	As	74,9216	Цирконий	Zr	91,22
Натрий	Na	22,9898	Эйнштейний	Es	254
Неодим	Nd	144,24	Эрбий	Er	167,26

Таблица II

Факторы пересчета F

Табл. II содержит множители для вычисления эквивалентного количества элемента или другого химического соединения.

Примеры. 1) Получено 0,3286 *г* $BaSO_4$, необходимо вычислить, сколько *г* содержится в них Ba. По таблице находим (стр. 353) фактор пересчета $BaSO_4$ на Ba, равный 0,58844.

В 0,3286 *г* $BaSO_4$ содержится:

$$0,3286 \cdot 0,5884 = 0,1934 \text{ г Ba}.$$

2) Дано 0,5000 *г* $BaCO_3$, требуется найти эквивалентное количество BaO. Фактора пересчета $BaCO_3$ на BaO в таблице нет; в этом случае расчет ведется через Ba. Фактор пересчета $BaCO_3$ на Ba — 0,69595, а Ba на BaO — 1,1165. Следовательно, 0,5000 *г* $BaCO_3$ необходимо умножить на два фактора. Получаем

$$0,5000 \cdot 0,69595 \cdot 1,1165 = 0,3885 \text{ г BaO}.$$

lg F	F		F	lg F
		Ag Ат. вес = 107,870; lg A = 2,03290		
0,84488—1	0,69965	Ag ↔ Ag_3AsO_4	1,4293	0,15512
0,75925—1	0,57445	Ag ↔ AgBr	1,7408	0,24075
0,90615—1	0,80566	Ag ↔ AgCN	1,2412	0,09385
0,87655—1	0,75265	Ag ↔ AgCl	1,3287	0,12341
0,66225—1	0,45946	Ag ↔ AgJ	2,1764	0,33775
0,80278—1	0,63501	Ag ↔ $AgNO_3$	1,5748	0,19722
0,96893—1	0,93096	Ag ↔ Ag_2O	1,0742	0,03107
0,88824—1	0,77310	Ag ↔ Ag_3PO_4	1,2935	0,11176
0,81292—1	0,65002	Ag ↔ AgSCN	1,5384	0,18708
0,07381	1,1852	$AgNO_3$ ↔ AgCl	0,84370	0,92619—1
		Al Ат. вес = 26,9815; lg A = 1,43106		
0,76883—2	0,05872	Al ↔ $Al(C_9H_6NO)_3$ (8-оксихинолинат)	17,028	1,23117
0,04827—1	0,11175	Al ↔ $AlCl_3 \cdot 6H_2O$	8,9480	0,95173
0,72367—1	0,52926	Al ↔ Al_2O_3	1,8894	0,27633
0,34488—1	0,22125	Al ↔ $AlPO_4$	4,5198	0,65512
0,85558—1	0,71704	AlF_3 ↔ CaF_2	1,3946	0,14442
0,04516—1	0,11096	Al_2O_3 ↔ $Al(C_9H_6NO)_3$ (8-оксихинолинат)	9,0124	0,95484
0,03127—1	0,10747	Al_2O_3 ↔ $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	9,3053	0,96873
0,05099—1	0,11246	Al_2O_3 ↔ $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	8,8922	0,94901
0,62121—1	0,41801	Al_2O_3 ↔ $AlPO_4$	2,3922	0,37879
0,18468—1	0,15300	Al_2O_3 ↔ $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	6,5361	0,81532

lg F	F		F	lg F
0,23510	1,7183	$AlPO_4 \leftrightarrow P_2O_5$	0,58197	0,76490—1

As Ат. вес = 74,9216; lg A = 1,87461

lg F	F		F	lg F
0,87932—1	0,75738	$As \leftrightarrow As_2O_3$	1,3203	0,12068
0,81422—1	0,65196	$As \leftrightarrow As_2O_5$	1,5338	0,18578
0,20947—1	0,16198	$As \leftrightarrow Ag_3AsO_4$	6,1734	0,79053
0,68364—1	0,48265	$As \leftrightarrow Mg_2As_2O_7$	2,0719	0,31636
0,68405—1	0,48311	$As \leftrightarrow As_2S_5$	2,0699	0,31595
0,89513—1	0,78547	$As_2O_3 \leftrightarrow H_3AsO_3$	1,2731	0,10487
0,80432—1	0,63727	$As_2O_3 \leftrightarrow Mg_2As_2O_7$	1,5692	0,19568
0,90814—1	0,80936	$As_2O_3 \leftrightarrow H_3AsO_4$	1,2355	0,09186
0,86942—1	0,74031	$As_2O_5 \leftrightarrow Mg_2As_2O_7$	1,3507	0,13058
0,03925	1,0946	$Na_2HAsO_3 \leftrightarrow Mg_2As_2O_7$	0,91358	0,96075—1
0,07833	1,1976	$Na_2HAsO_4 \leftrightarrow Mg_2As_2O_7$	0,83497	0,92167—1

Au Ат. вес = 196,967; lg A = 2,29440

lg F	F		F	lg F
0,94603—1	0,88314	$Au \leftrightarrow AuCN$	1,1323	0,05397
0,83485—1	0,68367	$Au \leftrightarrow K[Au(CN)_2]$	1,4627	0,16515
0,81249—1	0,64937	$Au \leftrightarrow AuCl_3$	1,5400	0,18751
0,67966—1	0,47825	$Au \leftrightarrow H[AuCl_4]\cdot 4H_2O$	2,0910	0,32034
0,69476—1	0,49518	$Au \leftrightarrow Na[AuCl_4]\cdot 2H_2O$	2,0195	0,30524

B Ат. вес = 10,811; lg A = 1,03387

lg F	F		F	lg F
0,93367—2	0,085836	$B \leftrightarrow K[BF_4]$	11,650	1,06633
0,49218—1	0,31059	$B \leftrightarrow B_2O_3$	3,2197	0,50782
0,05458—1	0,11339	$B \leftrightarrow Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$	8,8190	0,94542
0,24266—1	0,17485	$B \leftrightarrow H_3BO_3$	5,7192	0,75734
0,90005—1	0,79442	$B_2O_3 \leftrightarrow HBO_2$	1,2588	0,09995
0,75048—1	0,56296	$B_2O_3 \leftrightarrow H_3BO_3$	1,7763	0,24952
0,56242—1	0,36511	$B_2O_3 \leftrightarrow Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$	2,7390	0,43758

Ba Ат. вес = 137,34; lg A = 2,13780

lg F	F		F	lg F
0,84256—1	0,69592	$Ba \leftrightarrow BaCO_3$	1,4369	0,15744
0,78493—1	0,60944	$Ba \leftrightarrow BaC_2O_4$	1,6409	0,21507
0,74991—1	0,56222	$Ba \leftrightarrow BaCl_2\cdot 2H_2O$	1,7787	0,25009
0,73411—1	0,54214	$Ba \leftrightarrow BaCrO_4$	1,8445	0,26589
0,95214—1	0,89566	$Ba \leftrightarrow BaO$	1,1165	0,04786
0,76970—1	0,58844	$Ba \leftrightarrow BaSO_4$	1,6994	0,23030

lg F	F		F	lg F
0,81921—1	0,65950	$Ba \leftrightarrow BaCl_2$	1,5163	0,18079
0,65170—1	4,4843	$BaCO_3 \leftrightarrow CO_2$	0,22300	0,34830—1
0,78197—1	0,60530	$BaO \leftrightarrow BaCrO_4$	1,6521	0,21803
0,81756—1	0,65698	$BaO \leftrightarrow BaSO_4$	1,5221	0,18244
0,98021	0,95545	$BaSO_4 \leftrightarrow BaCl_2\cdot 2H_2O$	1,0466	0,01979

Be Ат. вес = 9,012, lg A = 0,95482

lg F	F		F	lg F
0,55669—1	0,36033	$Be \leftrightarrow BeO$	2,7753	0,44331
0,64289—2	0,043943	$Be \leftrightarrow Be(NO_3)_2\cdot 4H_2O$	22,757	1,35711
0,97263—2	0,093897	$Be \leftrightarrow Be_2P_2O_7$	10,650	1,02737
0,70652—2	0,050877	$Be \leftrightarrow BeSO_4\cdot 4H_2O$	19,655	1,29348
0,41594—1	0,26058	$BeO \leftrightarrow Be_2P_2O_7$	3,8376	0,58406
0,14983—1	0,14120	$BeO \leftrightarrow BeSO_4\cdot 4H_2O$	7,0821	0,85017

Bi Ат. вес = 208,98; lg A = 2,32011

lg F	F		F	lg F
0,79888—1	0,62933	$Bi \leftrightarrow Bi(C_6H_3O_3)$ (пирогаллат)	1,5890	0,20112
0,51294—1	0,32579	$Bi \leftrightarrow Bi(C_9H_6NO)_3$ (оксихинолинат)	3,0694	0,48706
0,37773—1	0,23863	$Bi \leftrightarrow Bi(C_{12}H_{10}NOS)_3\cdot H_2O$ (тионалидат)	4,1905	0,62227
0,63432—1	0,43084	$Bi \leftrightarrow Bi(NO_3)_3\cdot 5H_2O$	2,3210	0,36568
0,95279—1	0,89700	$Bi \leftrightarrow Bi_2O_3$	1,1148	0,04721
0,90442—1	0,80245	$Bi \leftrightarrow BiOCl$	1,2462	0,09558
0,83731—1	0,68755	$Bi \leftrightarrow BiPO_4$	1,4544	0,16269
0,91006—1	0,81294	$Bi \leftrightarrow Bi_2S_3$	1,2301	0,08994
0,68153—1	0,48032	$Bi_2O_3 \leftrightarrow Bi(NO_3)_3\cdot 5H_2O$	2,0820	0,31847

Br Ат. вес = 79,909; lg A = 1,90260

lg F	F		F	lg F
0,62895—1	0,42555	$Br \leftrightarrow AgBr$	2,3499	0,37105
0,99456—1	0,98754	$Br \leftrightarrow HBr$	1,0126	0,00544
0,82701—1	0,67144	$Br \leftrightarrow KBr$	1,4893	0,17299
0,89018—1	0,77656	$Br \leftrightarrow NaBr$	1,2877	0,10982
0,79230—1	0,61987	$Br \leftrightarrow HBrO_3$	1,6133	0,20770
0,67986—1	0,47849	$Br \leftrightarrow KBrO_3$	2,0900	0,32014
0,72391—1	0,52955	$Br \leftrightarrow NaBrO_3$	1,8884	0,27609
0,63439—1	0,43091	$HBr \leftrightarrow AgBr$	2,3206	0,36561
0,80194—1	0,63378	$KBr \leftrightarrow AgBr$	1,5778	0,19806
0,73877—1	0,54799	$NaBr \leftrightarrow AgBr$	1,8249	0,26123

lg *F*	*F*		*F*	lg *F*
		C Ат. вес = 12,011; lg *A* = 1,07958		
0,43604—1	0,27293	$C \leftrightarrow CO_2$	3,6640	0,56396
0,78434—2	0,060861	$C \leftrightarrow BaCO_3$	16,431	1,21566
0,28853—1	0,19433	$CN \leftrightarrow AgCN$	5,1460	0,71147
0,54406—1	0,34999	$SCN \leftrightarrow AgSCN$	2,8572	0,45594
0,80377—1	0,63645	$CO \leftrightarrow CO_2$	1,5712	0,19623
0,69863	4,9961	$CO_3^{2-} \leftrightarrow C$	0,20016	0,30137—1
0,13467	1,3635	$CO_3^{2-} \leftrightarrow CO_2$	0,73338	0,86533—1
0,64315—1	0,43969	$CO_2 \leftrightarrow CaCO_3$	2,2743	0,35685
0,48297—1	0,30407	$CO_3^{2-} \leftrightarrow BaCO_3$	3,2888	0,51703
		Ca Ат. вес = 40,08; lg *A* = 1,60293		
0,60254—1	0,40045	$Ca \leftrightarrow CaCO_3$	2,4972	0,39746
0,55765—1	0,36112	$Ca \leftrightarrow CaCl_2$	2,7692	0,44235
0,71039—1	0,51332	$Ca \leftrightarrow CaF_2$	1,9481	0,28961
0,85412—1	0,71470	$Ca \leftrightarrow CaO$	1,3992	0,14588
0,46894—1	0,29440	$Ca \leftrightarrow CaSO_4$	3,3967	0,53106
0,42625	2,6684	$CaC_2 \leftrightarrow C$	0,37476	0,57375—1
0,89284—1	0,78134	$CaCO_3 \leftrightarrow CaC_2O_4$	1,2798	0,10716
0,35685	2,2743	$CaCO_3 \leftrightarrow CO_2$	0,43969	0,64315—1
0,70466—1	0,50659	$CaCl_2 \leftrightarrow CaCl_2 \cdot 6H_2O$	1,9740	0,29534
0,29647	1,9791	$CaCl_2 \leftrightarrow CaO$	0,50528	0,70353—1
0,74842—1	0,56030	$CaO \leftrightarrow CaCO_3$	1,7848	0,25158
0,64126—1	0,43778	$CaO \leftrightarrow CaC_2O_4$	2,2842	0,35874
0,10527	1,2743	$CaO \leftrightarrow CO_2$	0,78475	0,89473—1
0,44774—1	0,28038	$CaO \leftrightarrow CaMoO_4$	3,5667	0,55226
0,28952—1	0,19477	$CaO \leftrightarrow CaWO_4$	5,1342	0,71048
0,12095	1,3212	$Ca(OH)_2 \leftrightarrow CaO$	0,75692	0,87905—1
0,33950	2,1852	$Ca_3(PO_4)_2 \leftrightarrow P_2O_5$	0,45761	0,66050—1
0,76589—1	0,58330	$CaSO_4 \leftrightarrow BaSO_4$	1,7144	0,23411
0,38518	2,4276	$CaSO_4 \leftrightarrow CaO$	0,41193	0,61482—1
		Cd Ат. вес = 112,40; lg *A* = 2,05077		
0,46560—1	0,29215	$Cd \leftrightarrow Cd(C_7H_6NO_2)_2$ (антранилат)	3,4229	0,53440
0,44794—1	0,28051	$Cd \leftrightarrow Cd(C_9H_6NO)_2$ (8-оксихинолинат)	3,5650	0,55206
0,39111—1	0,24610	$Cd \leftrightarrow Cd(C_{10}H_6NO_2)_2$ (хинальдат)	4,0634	0,60889
0,56155—1	0,36437	$Cd \leftrightarrow Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	2,7443	0,43845
0,94220—1	0,87538	$Cd \leftrightarrow CdO$	1,1423	0,05780

lg *F*	*F*		*F*	lg *F*
0,75111—1	0,56378	$Cd \leftrightarrow Cd_2P_2O_7$	1,7737	0,24889
0,89102—1	0,77807	$Cd \leftrightarrow CdS$	1,2853	0,10898
0,64168—1	0,43821	$Cd \leftrightarrow CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$	2,2820	0,35832
0,80891—1	0,64403	$CdO \leftrightarrow Cd_2P_2O_7$	1,5527	0,19109
0,94882—1	0,88884	$CdO \leftrightarrow CdS$	1,1251	0,05118
		Ce Ат. вес = 140,12; lg *A* = 2,14650		
0,71171—1	0,51489	$Ce \leftrightarrow Ce_2(C_2O_4)_3$ (оксалат)	1,9422	0,28829
0,38866—1	0,24472	$Ce \leftrightarrow Ce(C_9H_6NO)_3$ (8-оксихинолинат)	4,0864	0,61134
0,91067—1	0,81409	$Ce \leftrightarrow CeO_2$	1,2284	0,08933
0,93134—1	0,85376	$Ce \leftrightarrow Ce_2O_3$	1,1713	0,06866
0,62506—1	0,42175	$Ce \leftrightarrow Ce(SO_4)_2$	2,3711	0,37494
0,69286—1	0,49301	$Ce \leftrightarrow Ce_2(SO_4)_3$	2,0283	0,30714
0,97933—1	0,95352	$Ce_2O_3 \leftrightarrow CeO_2$	1,0487	0,02067
0,76152—1	0,57745	$Ce_2O_3 \leftrightarrow Ce_2(SO_4)_3$	1,7317	0,23848
		Cl Ат. вес = 35,453; lg *A* = 1,54966		
0,39335—1	0,24737	$Cl \leftrightarrow AgCl$	4,0425	0,60665
0,98783—1	0,97237	$Cl \leftrightarrow HCl$	1,0284	0,01217
0,67718—1	0,47553	$Cl \leftrightarrow KCl$	2,1029	0,32282
0,82137—1	0,66278	$Cl \leftrightarrow NH_4Cl$	1,5088	0,17863
0,78293—1	0,60664	$Cl \leftrightarrow NaCl$	1,6485	0,21707
0,40552—1	0,25440	$HCl \leftrightarrow AgCl$	3,9308	0,59448
0,76512—1	0,58226	$ClO_3^- \leftrightarrow AgCl$	1,7174	0,23488
0,77033—1	0,58929	$HClO_3 \leftrightarrow AgCl$	1,6970	0,22967
0,32294—1	0,21035	$ClO_3^- \leftrightarrow (C_{20}H_{16}N_4) \cdot HClO_3$ (нитронат)	4,7540	0,67706
0,32815—1	0,21289	$HClO_3 \leftrightarrow (C_{20}H_{16}N_4) \cdot HClO_3$ (нитронат)	4,6973	0,67185
0,84129—1	0,69389	$ClO_4^- \leftrightarrow AgCl$	1,4412	0,15871
0,38183—1	0,24090	$ClO_4^- \leftrightarrow (C_{20}H_{16}N_4) \cdot HClO_4$ (нитронат)	4,1512	0,61817
0,85599—1	0,71778	$ClO_4^- \leftrightarrow KClO_4$	1,3932	0,14401
0,38621—1	0,24334	$HClO_4 \leftrightarrow (C_{20}H_{16}N_4) \cdot HClO_4$ (нитронат)	4,1095	0,61379
0,86037—1	0,72505	$HClO_4 \leftrightarrow KClO_4$	1,3792	0,13963
		Co Ат. вес = 58,933; lg *A* = 1,77036		
0,18685—1	0,15376	$Co \leftrightarrow Co(C_9H_6NO)_2 \cdot 2H_2O$ (8-оксихинолинат)	6,5036	0,81315
0,01037—1	0,10242	$Co \leftrightarrow Co(C_{10}H_6NO_2)_3$ (α-нитрозо-β-нафтолат)	9,7630	0,98963

lg F	F		F	lg F
0,25018—1	0,17790	$Co \leftrightarrow Co(C_7H_6NO_2)_2$ (антранилат)	5,6211	0,74982
0,89570—1	0,78650	$Co \leftrightarrow CoO$	1,2714	0,10430
0,65695—1	0,45389	$Co \leftrightarrow CoCl_2$	2,2032	0,34305
0,39391—1	0,24769	$Co \leftrightarrow CoCl_2 \cdot 6H_2O$	4,0373	0,60609
0,50805—1	0,32214	$Co \leftrightarrow Co(NO_3)_2$	3,1042	0,49195
0,86582—1	0,73422	$Co \leftrightarrow Co_3O_4$	1,3620	0,13418
0,60629—1	0,40392	$Co \leftrightarrow Co_2P_2O_7$	2,4758	0,39371
0,81132—1	0,64762	$Co \leftrightarrow CoS$	1,5441	0,18868
0,97012—1	0,93352	$CoO \leftrightarrow Co_3O_4$	1,0712	0,02988
0,71059—1	0,51356	$CoO \leftrightarrow Co_2P_2O_7$	1,9472	0,28941
0,74147—1	0,55140	$CoSO_4 \leftrightarrow CoSO_4 \cdot 7H_2O$	1,8135	0,25853

Cr Ат. вес = 51,996; lg A = 1,71597

lg F	F		F	lg F
0,71600—1	0,52005	$Cr \leftrightarrow CrO_3^-$	1,9229	0,28400
0,83519—1	0,68422	$Cr \leftrightarrow Cr_2O_3$	1,4615	0,16481
0,19518—1	0,15674	$Cr \leftrightarrow Ag_2CrO_4$	6,3800	0,80482
0,31228—1	0,20525	$Cr \leftrightarrow BaCrO_4$	4,8721	0,68772
0,42772—1	0,26774	$Cr \leftrightarrow K_2CrO_4$	3,7349	0,57228
0,20653—1	0,16089	$Cr \leftrightarrow PbCrO_4$	6,2154	0,79347
0,54835—1	0,35347	$Cr \leftrightarrow K_2Cr_2O_7$	2,8291	0,45165
0,01752—1	0,10412	$Cr \leftrightarrow KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	9,6046	0,98248
0,11919	1,3156	$CrO_3 \leftrightarrow Cr_2O_3$	0,76000	0,88081—1
0,47709—1	0,29998	$Cr_2O_3 \leftrightarrow BaCrO_4$	3,3335	0,52291
0,37134—1	0,23515	$Cr_2O_3 \leftrightarrow PbCrO_4$	4,2526	0,62866
0,71316—1	0,51661	$Cr_2O_3 \leftrightarrow K_2Cr_2O_7$	1,9357	0,28684
0,59253—1	0,39132	$Cr_2O_3 \leftrightarrow K_2CrO_4$	2,5555	0,40747
0,18365	1,5263	$CrO_4^- \leftrightarrow Cr_2O_3$	0,65517	0,81635—1
0,66074—1	0,45787	$CrO_4^- \leftrightarrow BaCrO_4$	2,1840	0,33926
0,75366—1	0,56710	$KCr(SO_4)_2 \leftrightarrow KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	1,7634	0,24634

Cs Ат. вес = 132,905; lg A = 2,12354

lg F	F		F	lg F
0,91159—1	0,81582	$Cs \leftrightarrow Cs_2CO_3$	1,2258	0,08841
0,89730—1	0,78940	$Cs \leftrightarrow CsCl$	1,2668	0,10270
0,75739—1	0,57199	$Cs \leftrightarrow CsClO_4$	1,7483	0,24261
0,97461—1	0,94322	$Cs \leftrightarrow Cs_2O$	1,0602	0,02539
0,59616—1	0,39460	$Cs \leftrightarrow Cs_2[PtCl_6]$	2,5342	0,40384
0,86602—1	0,73455	$Cs \leftrightarrow Cs_2SO_4$	1,3614	0,13398
0,62155—1	0,41836	$Cs_2O \leftrightarrow Cs_2[PtCl_6]$	2,3903	0,37845

lg F	F		F	lg F
0,92269—1	0,83693	$Cs_2O \leftrightarrow CsCl$	1,1948	0,07731
0,85910—1	0,72293	$Cs_2O \leftrightarrow CsNO_3$	1,3832	0,14090
0,89141—1	0,77877	$Cs_2O \leftrightarrow Cs_2SO_4$	1,2841	0,10859

Cu Ат. вес = 63,54; lg A = 1,80305

lg F	F		F	lg F
0,27423—1	0,18803	$Cu \leftrightarrow Cu(C_5H_5N)_2(SCN)_2$ (пиридин-роданид)	5,3182	0,72577
0,27697—1	0,18922	$Cu \leftrightarrow Cu(C_7H_6NO_2)_2$ (салицилальдоксимат)	5,2849	0,72303
0,25669—1	0,18059	$Cu \leftrightarrow Cu(C_9H_7NO)_2$ (8-оксихинолинат)	5,5375	0,74331
0,17376—1	0,14920	$Cu \leftrightarrow Cu(C_{10}H_6NO_2)_2 \cdot H_2O$ (хинальдат)	6,7026	0,82624
0,34246—1	0,22002	$Cu \leftrightarrow Cu(C_{14}H_{11}NO_2)$ (купронат)	4,5451	0,65754
0,71805—1	0,52246	$Cu \leftrightarrow CuCNS$	1,9140	0,28195
0,90246—1	0,79884	$Cu \leftrightarrow CuO$	1,2518	0,09754
0,94850—1	0,88818	$Cu \leftrightarrow Cu_2O$	1,1259	0,05150
0,82255—1	0,66449	$Cu \leftrightarrow CuS$	1,5045	0,17741
0,60002—1	0,39813	$Cu \leftrightarrow CuSO_4$	2,5118	0,39998
0,40567—1	0,25449	$Cu \leftrightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O$	3,9295	0,59433
0,81559—1	0,65402	$CuO \leftrightarrow CuSCN$	1,5290	0,18441
0,80565—1	0,63922	$CuSO_4 \leftrightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O$	1,5644	0,19435

F Ат. вес = 18,9984; lg A = 1,27871

lg F	F		F	lg F
0,83168—1	0,67870	$F \leftrightarrow AlF_3$	1,4734	0,16832
0,92457—1	0,84056	$F \leftrightarrow BF_3$	1,1897	0,07543
0,68726—1	0,48670	$F \leftrightarrow CaF_2$	2,0547	0,31274
0,97755—1	0,94962	$F \leftrightarrow H_2F_2$	1,0531	0,02245
0,65558—1	0,45246	$F \leftrightarrow NaF$	2,2101	0,34442
0,73477—1	0,54296	$F \leftrightarrow Na_3[AlF_6]$	1,8417	0,26523
0,86101—2	0,072611	$F \leftrightarrow PbClF$	13,772	1,13899
0,61061—1	0,40795	$F \leftrightarrow Ba[SiF_6]$	2,4513	0,38939
0,86340—1	0,73014	$F \leftrightarrow SiF_4$	1,3696	0,13660
0,90436—1	0,80234	$F \leftrightarrow SiF_6$	1,2463	0,09564
0,89823—1	0,79110	$F \leftrightarrow H_2[SiF_6]$	1,2641	0,10177
0,70971—1	0,51252	$H_2F_2 \leftrightarrow CaF_2$	1,9511	0,29029
0,44356—1	0,27769	$2H_2F_2 \leftrightarrow H_2[SiF_6]$	3,6012	0,55644

lg F	F		F	lg F
		Fe Ат. вес = 55,847; lg A = 1,74700		
0,05830—1	0,11437	Fe ↔ $Fe(C_9H_6NO)_3$ (оксихинолинат)	8,7438	0,94170
0,89057—1	0,77727	Fe ↔ FeO	1,2866	0,10943
0,84476—1	0,69945	Fe ↔ Fe_2O_3	1,4297	0,15524
0,85947—1	0,72355	Fe ↔ Fe_3O_4	1,3821	0,14053
0,80296—1	0,63527	Fe ↔ FeS	1,5742	0,19704
0,30293—1	0,20088	Fe ↔ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	4,9782	0,69707
0,77823—1	0,60011	$FeCl_3$ ↔ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	1,6664	0,22178
0,95419—1	0,89990	FeO ↔ Fe_2O_3	1,1113	0,04581
0,96890—1	0,93090	FeO ↔ Fe_3O_4	1,0742	0,03110
0,91239—1	0,81732	FeO ↔ FeS	1,2235	0,08761
0,26299—1	0,18323	FeO ↔ $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	5,4578	0,73701
0,69219—1	0,49226	Fe_2O_3 ↔ $FeCl_3$	2,0315	0,30781
0,01474	1,0345	Fe_2O_3 ↔ Fe_3O_4	0,96662	0,98526—1
0,82316—1	0,66552	Fe_2O_3 ↔ FeS_2	1,5026	0,17684
0,72382—1	0,52944	Fe_2O_3 ↔ $FePO_4$	1,8888	0,27618
0,21905—1	0,16560	Fe_2O_3 ↔ $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	6,0388	0,78095
0,97147—1	0,93642	FeS_2 ↔ SO_2	1,0679	0,02853
		Ga Ат. вес = 69,72; lg A = 1,84336		
0,14250—1	0,13884	Ga ↔ $Ga(C_9H_6NO)_3$ (8-оксихинолинат)	7,2029	0,85750
0,87153—1	0,74393	Ga ↔ Ga_2O_3	1,3442	0,12847
		Ge Ат. вес = 72,59; lg A = 1,86088		
0,52966—1	0,33858	Ge ↔ $GeCl_4$	2,9535	0,47034
0,84139—1	0,69405	Ge ↔ GeO_2	1,4408	0,15861
0,72505—1	0,53097	Ge ↔ GeS_2	1,8833	0,27495
0,59322—1	0,39194	Ge ↔ Mg_2GeO_4	2,5514	0,40678
		H Ат. вес = 1,00797; lg A = 0,00345		
0,95116	8,9364	H_2O ↔ H	0,11190	0,04884—1
0,05153	1,1260	H_2O ↔ O	0,88812	0,94847—1
0,02655	1,0630	H_2O_2 ↔ O	0,94070	0,97345—1

lg F	F		F	lg F
		Hg Ат. вес = 200,59; lg A = 2,30231		
0,84199—1	0,69502	Hg ↔ $Hg(C_2O_4)$ (оксалат)	1,4388	0,15801
0,62751—1	0,42414	Hg ↔ $Hg(C_7H_6NO_2)_2$ (антранилат)	2,3577	0,37249
0,86854—1	0,73882	Hg ↔ $HgCl_2$	1,3535	0,13146
0,92932—1	0,84980	Hg ↔ Hg_2Cl_2	1,1767	0,07068
0,96666—1	0,92610	Hg ↔ HgO	1,0798	0,03334
0,98302—1	0,96165	Hg ↔ Hg_2O	1,0399	0,01698
0,93560—1	0,86217	Hg ↔ HgS	1,1599	0,06440
0,06078	1,1502	$HgCl_2$ ↔ Hg_2Cl_2	0,86940	0,93922—1
0,04630	1,1125	$Hg_2(NO_3)_2$ ↔ Hg_2Cl_2	0,89888	0,95370—1
0,96266—1	0,91762	HgO ↔ Hg_2Cl_2	1,0898	0,03734
0,94630—1	0,88370	Hg_2O ↔ Hg_2Cl_2	1,1316	0,05370
		In Ат. вес = 114,82; lg A = 2,06002		
0,32181—1	0,20980	In ↔ $In(C_9H_6NO)_3$ (8-оксихинолинат)	4,7664	0,67819
0,91757—1	0,82711	In ↔ In_2O_3	1,2090	0,08243
0,73823—1	0,54730	In ↔ $InPO_4$	1,8271	0,26177
0,84806—1	0,70479	In ↔ In_2S_3	1,4189	0,15194
		Ir Ат. вес = 192,2; lg A = 2,28375		
0,93312—1	0,85727	Ir ↔ IrO_2	1,1665	0,06689
		J Ат. вес = 126,904; lg A = 2,10347		
0,73282—1	0,54053	J ↔ AgJ	1,8500	0,26718
0,89299—1	0,78161	J ↔ JCl	1,2794	0,10701
0,73563—1	0,54402	J ↔ JCl_3	1,8381	0,26437
0,99657—1	0,99212	J ↔ HJ	1,0079	0,00343
0,86069—1	0,72558	J ↔ JO_3^-	1,3782	0,13931
0,85818—1	0,72140	J ↔ HJO_3	1,3862	0,14182
0,82266—1	0,66475	J ↔ JO_4^-	1,5043	0,17734
0,82038—1	0,66127	J ↔ HJO_4	1,5122	0,17962
0,88101—1	0,76035	J ↔ J_2O_5	1,3152	0,11899
0,84795—1	0,70462	J ↔ PdJ_2	1,4192	0,15205
0,58329—1	0,38308	J ↔ TlJ	2,6104	0,41671
0,87214—1	0,74496	JO_3^- ↔ AgJ	1,3423	0,12786

lg *F*	*F*		*F*	lg *F*
		K Ат. вес = 39,102; lg *A* = 1,59220		
0,43589—1	0,27283	$K \leftrightarrow AgCl$	3,6659	0,56411
0,51661—1	0,32855	$K \leftrightarrow KBr$	3,0436	0,48339
0,71972—1	0,52447	$K \leftrightarrow KCl$	1,9067	0,28028
0,50388—1	0,31906	$K \leftrightarrow KClO_3$	3,1342	0,49612
0,45059—1	0,28222	$K \leftrightarrow KClO_4$	3,5433	0,54941
0,37206—1	0,23554	$K \leftrightarrow KJ$	4,2456	0,62794
0,58742—1	0,38674	$K \leftrightarrow KNO_3$	2,5857	0,41258
0,91916—1	0,83015	$K \leftrightarrow K_2O$	1,2046	0,08084
0,20658—1	0,16091	$K \leftrightarrow K_2[PtCl_6]$	6,2147	0,79342
0,65202—1	0,44877	$K \leftrightarrow K_2SO_4$	2,2283	0,34798
0,80194—1	0,63379	$KBr \leftrightarrow AgBr$	1,5778	0,19806
0,17299	1,4893	$KBr \leftrightarrow Br$	0,67144	0,82701—1
0,94909—1	0,88938	$KBrO_3 \leftrightarrow AgBr$	1,1243	0,05091
0,49700	3,1405	$K_2CO_3 \leftrightarrow CO_2$	0,31842	0,50300—1
0,45389—1	0,28437	$K_2CO_3 \leftrightarrow K_2[PtCl_6]$	3,5165	0,54611
0,71617—1	0,52020	$KCl \leftrightarrow AgCl$	1,9223	0,28383
0,32282	2,1029	$KCl \leftrightarrow Cl$	0,47553	0,67718—1
0,78416—1	0,60835	$KCl \leftrightarrow KClO_3$	1,6438	0,21584
0,73087—1	0,53811	$KCl \leftrightarrow KClO_4$	1,8584	0,26913
0,48686—1	0,30680	$KCl \leftrightarrow K_2[PtCl_6]$	3,2594	0,51314
0,93201—1	0,85508	$KClO_3 \leftrightarrow AgCl$	1,1695	0,06799
0,53866	3,4567	$KClO_3 \leftrightarrow Cl$	0,28929	0,46134—1
0,98530—1	0,96672	$KClO_4 \leftrightarrow AgCl$	1,0344	0,01470
0,59195	3,9080	$KClO_4 \leftrightarrow Cl$	0,25589	0,40805—1
0,88456—1	0,76658	$K_2CrO_4 \leftrightarrow BaCrO_4$	1,3045	0,11544
0,76393—1	0,58067	$K_2Cr_2O_7 \leftrightarrow BaCrO_4$	1,7222	0,23607
0,17273	1,4884	$KF \leftrightarrow CaF_2$	0,67185	0,82727—1
0,84949—1	0,70712	$KJ \leftrightarrow AgJ$	1,4142	0,15051
0,11667	1,3082	$KJ \leftrightarrow J$	0,76442	0,88333—1
0,95976—1	0,91150	$KJO_3 \leftrightarrow AgJ$	1,0971	0,04024
0,59745—1	0,39576	$K_2O \leftrightarrow KBr$	2,5267	0,40255
0,83353—1	0,68160	$K_2O \leftrightarrow K_2CO_3$	1,4671	0,16647
0,80056—1	0,63177	$K_2O \leftrightarrow KCl$	1,5828	0,19944
0,53143—1	0,33996	$K_2O \leftrightarrow KClO_4$	2,9415	0,46857
0,45290—1	0,28373	$K_2O \leftrightarrow KJ$	3,5245	0,54710
0,66826—1	0,46587	$K_2O \leftrightarrow KNO_3$	2,1465	0,33174
0,92401—1	0,83948	$K_2O \leftrightarrow KOH$	1,1912	0,07599
0,73286—1	0,54058	$K_2O \leftrightarrow K_2SO_4$	1,8499	0,26714
0,87311—1	0,74663	$K_2SO_4 \leftrightarrow BaSO_4$	1,3393	0,12689
0,33777	2,1765	$K_2SO_4 \leftrightarrow SO_3$	0,45944	0,66223—1

lg *F*	*F*		*F*	lg *F*
		La Ат. вес = 138,91; lg *A* = 2,14273		
0,93078—1	0,85266	$La \leftrightarrow La_2O_3$	1,1728	0,06922
		Li Ат. вес = 6,939; lg *A* = 0,84130		
0,27376—1	0,18783	$Li \leftrightarrow Li_2CO_3$	5,3240	0,72624
0,21402—1	0,16369	$Li \leftrightarrow LiCl$	6,1091	0,78598
0,66699—1	0,46450	$Li \leftrightarrow Li_2O$	2,1528	0,33301
0,25476—1	0,17979	$Li \leftrightarrow Li_3PO_4$	5,5621	0,74524
0,10118—1	0,12623	$Li \leftrightarrow Li_2SO_4$	7,9218	0,89882
0,43419—1	0,27176	$Li_2O \leftrightarrow Li_2SO_4$	3,6797	0,56581
		Mg Ат. вес = 24,312; lg *A* = 1,38582		
0,89080—2	0,077768	$Mg \leftrightarrow Mg(C_9H_6NO)_2$ (8-оксихинолинат)	12,859	1,10920
0,78041—1	0,60313	$Mg \leftrightarrow MgO$	1,6580	0,21959
0,45989—1	0,28833	$Mg \leftrightarrow MgCO_3$	3,4682	0,54011
0,33938—1	0,21846	$Mg \leftrightarrow Mg_2P_2O_7$	4,5774	0,66062
0,30530—1	0,20198	$Mg \leftrightarrow MgSO_4$	4,9511	0,69470
0,87949—1	0,75768	$MgCO_3 \leftrightarrow Mg_2P_2O_7$	1,3198	0,12051
0,67057—1	0,46835	$MgCl_2 \leftrightarrow MgCl_2 \cdot 6H_2O$	2,1351	0,32943
0,93229—1	0,85564	$MgCl_2 \leftrightarrow Mg_2P_2O_7$	1,1687	0,06771
0,39739	2,4968	$MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O \leftrightarrow Mg_2P_2O_7$	0,40051	0,60261—1
0,83952—1	0,69107	$MgO \leftrightarrow Mg(OH)_2$	1,4470	0,16048
0,55897—1	0,36222	$MgO \leftrightarrow Mg_2P_2O_7$	2,7608	0,44103
0,03408	1,0815	$MgSO_4 \leftrightarrow Mg_2P_2O_7$	0,92452	0,96592—1
0,68874—1	0,48836	$MgSO_4 \leftrightarrow MgSO_4 \cdot 7H_2O$	2,0477	0,31126
		Mn Ат. вес = 54,9381; lg *A* = 1,73987		
0,88898—1	0,77442	$Mn \leftrightarrow MnO$	1,2913	0,11102
0,80064—1	0,63189	$Mn \leftrightarrow MnO_2$	1,5826	0,19936
0,84260—1	0,69598	$Mn \leftrightarrow Mn_2O_3$	1,4368	0,15740
0,69480—1	0,49522	$Mn \leftrightarrow Mn_2O_7$	2,0193	0,30520
0,85751—1	0,72030	$Mn \leftrightarrow Mn_3O_4$	1,3883	0,14249
0,54111—1	0,34763	$Mn \leftrightarrow KMnO_4$	2,8767	0,45889
0,58786—1	0,38713	$Mn \leftrightarrow Mn_2P_2O_7$	2,5831	0,41214
0,80035—1	0,63147	$Mn \leftrightarrow MnS$	1,5836	0,19965
0,64005—1	0,43657	$Mn \leftrightarrow MnCl_2$	2,2906	0,35995
0,80337—1	0,63587	$MnCl_2 \leftrightarrow MnCl_2 \cdot 4H_2O$	1,5726	0,19663

lg *F*	*F*		*F*	lg *F*
0,95362—1	0,89872	$MnO \leftrightarrow Mn_2O_3$	1,1127	0,04638
0,96853—1	0,93010	$MnO \leftrightarrow Mn_3O_4$	1,0752	0,03147
0,69888—1	0,49990	$MnO \leftrightarrow Mn_2P_2O_7$	2,0004	0,30112
0,91137—1	0,81540	$MnO \leftrightarrow MnS$	1,2264	0,08863
0,67191—1	0,46980	$MnO \leftrightarrow MnSO_4$	2,1286	0,32809

Mo Ат. вес = 95,94; lg *A* = 1,98200

lg *F*	*F*		*F*	lg *F*
0,36264—1	0,23048	$Mo \leftrightarrow MoO_2(C_9H_6NO)_2$ (8-оксихинолинат)	4,3387	0,63736
0,82382—1	0,66653	$Mo \leftrightarrow MoO_3$	1,5003	0,17618
0,68970—1	0,48944	$Mo \leftrightarrow (NH_4)_2MoO_4$	2,0431	0,31030
0,77769—1	0,59936	$Mo \leftrightarrow MoS_2$	1,6684	0,22231
0,86588—1	0,73432	$MoO_3 \leftrightarrow (NH_4)_2MoO_4$	1,3618	0,13412
0,91131—1	0,81528	$MoO_3 \leftrightarrow (NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	1,2266	0,08869
0,96403—1	0,92052	$MoO_3 \leftrightarrow (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$	1,0863	0,03597
0,93972—1	0,87040	$MoO_3 \leftrightarrow (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 6H_2O$	1,1489	0,06028
0,41718—1	0,26132	$Mo \leftrightarrow PbMoO_4$	3,8267	0,58282
0,04578	1,1112	$MoO_4 \leftrightarrow MoO_3$	0,89996	0,95422—1

N Ат. вес = 14,0067; lg *A* = 1,14634

lg *F*	*F*		*F*	lg *F*
0,08490	1,2159	$NH_3 \leftrightarrow N$	0,82243	0,91510—1
0,97502—1	0,94410	$NH_3 \leftrightarrow NH_4$	1,0592	0,02498
0,54961—1	0,35449	$NH_3 \leftrightarrow (NH_4)_2CO_3$	2,8209	0,45039
0,50295—1	0,31838	$NH_3 \leftrightarrow NH_4Cl$	3,1409	0,49705
0,68660—1	0,48596	$NH_3 \leftrightarrow NH_4OH$	2,0578	0,31340
0,88499—2	0,076734	$NH_3 \leftrightarrow (NH_4)_2[PtCl_6]$	13,032	1,11501
0,41125—1	0,25778	$NH_3 \leftrightarrow (NH_4)_2SO_4$	3,8793	0,58875
0,52793—1	0,33723	$NH_4^+ \leftrightarrow NH_4Cl$	2,9653	0,47207
0,57198—1	0,37323	$NH_4Cl \leftrightarrow AgCl$	2,6793	0,42802
0,17863	1,5088	$NH_4Cl \leftrightarrow Cl$	0,66278	0,82137—1
0,75292—1	0,56614	$(NH_4)_2SO_4 \leftrightarrow BaSO_4$	1,7664	0,24708
0,81440—1	0,65223	$NO \leftrightarrow NO_2$	1,5332	0,18560
0,67779—1	0,47620	$NO \leftrightarrow HNO_3$	2,1000	0,32221
0,21794—1	0,16517	$NO \leftrightarrow (C_{20}H_{16}N_4) \cdot HNO_3$ (нитронат)	6,0543	0,78206
0,65308	4,4986	$HNO_3 \leftrightarrow N$	0,22229	0,34692—1
0,22494—1	0,16786	$HNO_3 \leftrightarrow (C_{20}H_{16}N_4) \cdot HNO_3$ (нитронат)	5,9574	0,77506
0,93301—1	0,85705	$N_2O_5 \leftrightarrow HNO_3$	1,1668	0,06699

Na Ат. вес = 22,9898; lgA = 1,36154

lg *F*	*F*		*F*	lg *F*
0,34912—1	0,22342	$Na \leftrightarrow NaBr$	4,4759	0,65088

lg *F*	*F*		*F*	lg *F*
0,63730—1	0,43381	$Na \leftrightarrow Na_2CO_3$	2,3052	0,36270
0,59481—1	0,39338	$Na \leftrightarrow NaCl$	2,5421	0,40519
0,18577—1	0,15338	$Na \leftrightarrow NaJ$	6,5197	0,81423
0,43215—1	0,27049	$Na \leftrightarrow NaNO_3$	3,6970	0,56785
0,87033—1	0,74186	$Na \leftrightarrow Na_2O$	1,3479	0,12967
0,75951—1	0,57479	$Na \leftrightarrow NaOH$	1,7398	0,24049
0,51016—1	0,32372	$Na \leftrightarrow Na_2SO_4$	3,0892	0,48984
0,18636—2	0,015359	$Na \leftrightarrow NaMg(UO_2)_3 \cdot (CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$	65,109	1,81364
0,17460—2	0,014949	$Na \leftrightarrow NaZn(UO_2)_3 \cdot CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$	66,896	1,82540
0,03925	1,0946	$NaHAsO_3 \leftrightarrow Mg_2As_2O_7$	0,91358	0,96075—1
0,43760	2,7391	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O \leftrightarrow B_2O_3$	0,36509	0,56240—1
0,18808	1,5420	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O \leftrightarrow H_3BO_3$	0,64852	0,81192—1
0,73877—1	0,54799	$NaBr \leftrightarrow AgBr$	1,8249	0,26123
0,38173	2,4084	$Na_2CO_3 \leftrightarrow CO_2$	0,41521	0,61827—1
0,61042—1	0,40777	$NaCl \leftrightarrow AgCl$	2,4523	0,38958
0,21707	1,6484	$NaCl \leftrightarrow Cl$	0,60664	0,78293—1
0,03168	1,0757	$NaF \leftrightarrow CaF_2$	0,92965	0,96832—1
0,34442	2,2101	$NaF \leftrightarrow F$	0,45246	0,65558—1
0,80512—1	0,63844	$NaJ \leftrightarrow AgJ$	1,5663	0,19488
0,07230	1,1812	$NaJ \leftrightarrow J$	0,84663	0,92770—1
0,19696	1,5739	$NaNO_3 \leftrightarrow N_2O_5$	0,63539	0,80304—1
0,76697—1	0,58475	$Na_2O \leftrightarrow Na_2CO_3$	1,7101	0,23303
0,72448—1	0,53025	$Na_2O \leftrightarrow NaCl$	1,8859	0,27552
0,88918—1	0,77479	$Na_2O \leftrightarrow NaOH$	1,2907	0,11082
0,63983—1	0,43634	$Na_2O \leftrightarrow Na_2SO_4$	2,2918	0,36017
0,03254	1,0778	$NaH_2PO_4 \leftrightarrow Mg_2P_2O_7$	0,92780	0,96742—1
0,22790	1,6900	$NaH_2PO_4 \leftrightarrow P_2O_5$	0,59170	0,77210—1
0,10572	1,2756	$Na_2HPO_4 \leftrightarrow Mg_2P_2O_7$	0,78393	0,89428—1
0,30108	2,0002	$Na_2HPO_4 \leftrightarrow P_2O_5$	0,49994	0,69892—1
0,50761	3,2182	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O \leftrightarrow Mg_2P_2O_7$	0,31074	0,49239—1
0,16824	1,4731	$Na_3PO_4 \leftrightarrow Mg_2P_2O_7$	0,67883	0,83176—1
0,77534—1	0,59613	$Na_4P_2O_7 \leftrightarrow Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	1,6775	0,22466
0,30191	2,0040	$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O \leftrightarrow Mg_2P_2O_7$	0,49899	0,69809—1
0,69886—1	0,49987	$Na_2SO_3 \leftrightarrow Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$	2,0005	0,30114
0,29390	1,9674	$Na_2SO_3 \leftrightarrow SO_2$	0,50828	0,70610—1
0,59504	3,9358	$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O \leftrightarrow SO_2$	0,25408	0,40496—1
0,14002	1,3804	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O \leftrightarrow BaSO_4$	0,72440	0,85998—1

Nb Ат. вес = 92,906; lg *A* = 1,96804

lg *F*	*F*		*F*	lg *F*
0,84450—1	0,69904	$Nb \leftrightarrow Nb_2O_5$	1,4305	0,15550

lg *F*	*F*		*F*	lg *F*

Ni Ат. вес = 58,71; lg *A* = 1,76871

lg *F*	*F*		*F*	lg *F*
0,30791—1	0,20320	Ni $\leftrightarrow$ $Ni(C_4H_7N_4O_2)_2$ (диметилглиоксимат)	4,9214	0,69209
0,22836—1	0,16918	Ni $\leftrightarrow$ $Ni(C_9H_6NO)_2$ (8-оксихинолинат)	5,9107	0,77164
0,89533—1	0,78583	Ni $\leftrightarrow$ NiO	1,2725	0,10467
0,30510—1	0,20188	Ni $\leftrightarrow$ $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	4,9533	0,69490
0,60531—1	0,40300	Ni $\leftrightarrow$ $Ni_2P_2O_7$	2,4814	0,39469
0,65603—1	0,45293	Ni $\leftrightarrow$ $NiCl_2$	2,2078	0,34397
0,73663—1	0,54529	$NiCl_2$ $\leftrightarrow$ $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	1,8339	0,26337
0,40977—1	0,25690	NiO $\leftrightarrow$ $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	3,8924	0,59023
0,42486—1	0,26599	NiO $\leftrightarrow$ $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	3,7596	0,57514
0,74117—1	0,55103	$NiSO_4$ $\leftrightarrow$ $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	1,8148	0,25883

Os Ат. вес = 190,2; lg *A* = 2,27921

lg *F*	*F*		*F*	lg *F*
0,87404—1	0,74823	Os $\leftrightarrow$ OsO_4	1,3365	0,12597

P Ат. вес = 30,9738; lg *A* = 1,49099

lg *F*	*F*		*F*	lg *F*
0,75084—1	0,56343	P $\leftrightarrow$ P_2O_3	1,7744	0,24916
0,57720—1	0,37774	P $\leftrightarrow$ H_3PO_3	2,6473	0,42280
0,86921—2	0,073997	P $\leftrightarrow$ Ag_3PO_4	13,514	1,13079
0,49979—1	0,31608	P $\leftrightarrow$ H_3PO_4	3,1638	0,50021
0,21766—2	0,016507	P $\leftrightarrow$ $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$	60,581	1,78234
0,63991—1	0,43643	P $\leftrightarrow$ P_2O_5	2,2913	0,36009
0,23615—2	0,017225	P $\leftrightarrow$ $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$	58,056	1,76385
0,00998—1	0,10232	P $\leftrightarrow$ $Ag_4P_2O_7$	9,7728	0,99002
0,54166—1	0,34807	P $\leftrightarrow$ $H_4P_2O_7$	2,8730	0,45834
0,37518—1	0,22760	P $\leftrightarrow$ KH_2PO_4	4,3936	0,64282
0,44455—1	0,27832	P $\leftrightarrow$ $Mg_2P_2O_7$	3,5929	0,55545
0,85654—1	0,71868	HPO_3 $\leftrightarrow$ $Mg_2P_2O_7$	1,3913	0,14346
0,82636—1	0,67044	P_2O_3 $\leftrightarrow$ H_3PO_3	1,4916	0,17364
0,86735—1	0,73680	H_3PO_3 $\leftrightarrow$ $Mg_2P_2O_7$	1,3572	0,13265
0,12651	1,3382	PO_4 $\leftrightarrow$ P_2O_5	0,74730	0,87349—1
0,22930—1	0,16955	P_2O_5 $\leftrightarrow$ Ag_3PO_4	5,8980	0,77070
0,37006—1	0,23445	P_2O_5 $\leftrightarrow$ $Ag_4P_2O_7$	4,2652	0,62994
0,76490—1	0,58197	P_2O_5 $\leftrightarrow$ $AlPO_4$	1,7183	0,23510
0,66050—1	0,45761	P_2O_5 $\leftrightarrow$ $Ca_3(PO_4)_2$	2,1852	0,33950
0,67262—1	0,47057	P_2O_5 $\leftrightarrow$ $FePO_4$	2,1251	0,32738
0,85988—1	0,72424	P_2O_5 $\leftrightarrow$ H_3PO_4	1,3808	0,14012
0,80464—1	0,63773	P_2O_5 $\leftrightarrow$ $Mg_2P_2O_7$	1,5680	0,19536
0,57775—2	0,037823	P_2O_5 $\leftrightarrow$ $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$	26,439	1,42225

lg *F*	*F*		*F*	lg *F*
0,29703—1	0,19817	P_2O_5 $\leftrightarrow$ $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	5,0462	0,70297
0,59624—2	0,039467	P_2O_5 $\leftrightarrow$ $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$	25,337	1,40376
0,94476—1	0,88056	H_3PO_4 $\leftrightarrow$ $Mg_2P_2O_7$	1,1356	0,05524
0,50761	3,2182	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ $\leftrightarrow$ $Mg_2P_2O_7$	0,31073	0,49239—1

Pb Ат. вес = 207,19; lg *A* = 2,31637

lg *F*	*F*		*F*	lg *F*
0,73737—1	0,54622	Pb $\leftrightarrow$ $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (ацетат)	1,8308	0,26263
0,87217—1	0,74502	Pb $\leftrightarrow$ $PbCl_2$	1,3422	0,12783
0,63563—1	0,43215	Pb $\leftrightarrow$ $Pb(C_7H_6NO_2)_2$ (салицилальдоксимат)	2,3140	0,36437
0,88953—1	0,77540	Pb $\leftrightarrow$ $PbCO_3$	1,2897	0,11047
0,80693—1	0,64110	Pb $\leftrightarrow$ $PbCrO_4$	1,5598	0,19307
0,75155—1	0,56435	Pb $\leftrightarrow$ $PbMoO_4$	1,7720	0,24845
0,79628—1	0,62557	Pb $\leftrightarrow$ $Pb(NO_3)_2$	1,5985	0,20372
0,96770—1	0,92832	Pb $\leftrightarrow$ PbO	1,0772	0,03230
0,93763—1	0,86622	Pb $\leftrightarrow$ PbO_2	1,1544	0,06237
0,95744—1	0,90666	Pb $\leftrightarrow$ Pb_3O_4	1,1030	0,04256
0,83457—1	0,68323	Pb $\leftrightarrow$ $PbSO_4$	1,4636	0,16543
0,83923—1	0,69060	PbO $\leftrightarrow$ $PbCrO_4$	1,4480	0,16077
0,82858—1	0,67387	PbO $\leftrightarrow$ $Pb(NO_3)_2$	1,4840	0,17142
0,96993—1	0,93311	PbO $\leftrightarrow$ PbO_2	1,0717	0,03007
0,86687—1	0,73599	PbO $\leftrightarrow$ $PbSO_4$	1,3587	0,13313

Pd Ат. вес = 106,4; lg *A* = 2,02694

lg *F*	*F*		*F*	lg *F*
0,43067—1	0,26957	Pd $\leftrightarrow$ $Pd(C_9H_6NO)_2$ (8-оксихинолинат)	3,7096	0,56933
0,37305—1	0,23608	Pd $\leftrightarrow$ $Pd(C_{10}H_6NO_2)_2$ (α-нитрозо-β-нафтолат)	4,2359	0,62695
0,51319—1	0,32598	Pd $\leftrightarrow$ $K_2[PdCl_4]$	3,0677	0,48682
0,42783—1	0,26781	Pd $\leftrightarrow$ $K_2[PdCl_6]$	3,7340	0,57217
0,47647—1	0,29955	Pd $\leftrightarrow$ $(NH_4)_2[PdCl_6]$	3,3383	0,52353
0,47040—1	0,29539	Pd $\leftrightarrow$ PdJ_2	3,3853	0,52960
0,93916—1	0,8[illegible]	Pd $\leftrightarrow$ PdO	1,1504	0,06084
0,72051—1	~~0,25438~~ 0,52543	Pd $\leftrightarrow$ $PdSO_4$	1,9032	0,27949

Pt Ат. вес = 195,09; lg *A* = 2,29024

lg *F*	*F*		*F*	lg *F*
0,76274—1	0,57909	Pt $\leftrightarrow$ $PtCl_4$	1,7270	0,23729
0,57598—1	0,37668	Pt $\leftrightarrow$ $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$	2,6548	0,42402
0,60359—1	0,40141	Pt $\leftrightarrow$ $K_2[PtCl_6]$	2,4912	0,39641

lg F	F		F	lg F
0,64296—1	0,43950	$Pt \leftrightarrow (NH_4)_2[PtCl_6]$	2,2753	0,35704
0,97239—1	0,93839	$K_2[PtCl_6] \leftrightarrow H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$	1,0656	0,02761

Rb Ат. вес = 85,47; lg A = 1,93181

lg F	F		F	lg F
0,86932—1	0,74015	$Rb \leftrightarrow Rb_2CO_3$	1,3511	0,13068
0,84931—1	0,70681	$Rb \leftrightarrow RbCl$	1,4148	0,15069
0,96114—1	0,91440	$Rb \leftrightarrow Rb_2O$	1,0936	0,03886
0,47035—1	0,29536	$Rb \leftrightarrow Rb_2[PtCl_6]$	3,3857	0,52965
0,80633—1	0,64022	$Rb \leftrightarrow Rb_2SO_4$	1,5620	0,19367
0,92619—1	0,84370	$RbCl \leftrightarrow AgCl$	1,1853	0,07381
0,88817—1	0,77298	$Rb_2O \leftrightarrow RbCl$	1,2937	0,11183
0,84519—1	0,70015	$Rb_2O \leftrightarrow Rb_2SO_4$	1,4283	0,15481

Re Ат. вес = 186,2; lg A = 2,26998

lg F	F		F	lg F
0,51901—1	0,33038	$Re \leftrightarrow (C_{20}H_{16}N_4) \cdot HReO_4$ (нитронат)	3,0269	0,48099
0,93113—1	0,85336	$Re \leftrightarrow ReO_2$	1,1716	0,06887
0,94735—1	0,88583	$Re \leftrightarrow Re_2O_3$	1,1289	0,05265
0,90039—1	0,79504	$Re \leftrightarrow ReO_3$	1,2578	0,09961
0,80863—1	0,64362	$Re \leftrightarrow KReO_4$	1,5537	0,19137
0,64732—1	0,44393	$ReO_4 \leftrightarrow (C_{20}H_{16}N_4) \cdot HReO_4$ (нитронат)	2,2526	0,35268

Rh Ат. вес = 102,905; lg A = 2,01244

lg F	F		F	lg F
0,88240—1	0,76278	$Rh \leftrightarrow RhO_2$	1,3110	0,11760
0,90896—1	0,81089	$Rh \leftrightarrow Rh_2O_3$	1,2332	0,09104

S* Ат. вес = 32,064; lg A = 1,50600

lg F	F		F	lg F
0,13790—1	0,13737	$S \quad BaSO_4$	7,2796	0,86210
0,05526—1	0,11357	$S \leftrightarrow C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$ (бензидинат)	8,8052	0,94474
0,34625—1	0,22195	$S \leftrightarrow CdS$	4,5056	0,65375
0,97350—1	0,94080	$S \leftrightarrow H_2S$	1,0629	0,02650
0,59178—1	0,39065	$S \leftrightarrow H_2SO_3$	2,5599	0,40822
0,51444—1	0,32692	$S \leftrightarrow H_2SO_4$	3,0589	0,48556
0,69939—1	0,50049	$S \leftrightarrow SO_2$	1,9980	0,30061
0,60256—1	0,40046	$S \leftrightarrow SO_3$	2,4971	0,39744
0,37275—1	0,23591	$H_2S \leftrightarrow CdS$	4,2389	0,62725
0,62346—1	0,42020	$H_2SO_4 \leftrightarrow BaSO_4$	2,3798	0,37654
0,54082—1	0,34739	$H_2SO_4 \leftrightarrow C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$ (бензидинат)	2,8786	0,45918
0,91188—1	0,81636	$SO_3 \leftrightarrow H_2SO_4$	1,2249	0,08812

Sb Ат. вес = 121,75; lg A = 2,08547

lg F	F		F	lg F
0,72732—1	0,53373	$Sb \leftrightarrow SbCl_3$	1,8736	0,27268
0,84692—1	0,70294	$Sb \leftrightarrow SbOCl$	1,4226	0,15308
0,60977—1	0,40716	$Sb \leftrightarrow SbCl_5$	2,4560	0,39023
0,56181—1	0,36459	$Sb \leftrightarrow K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 0{,}5H_2O$ (тартрат)	2,7428	0,43819
0,92186—1	0,83534	$Sb \leftrightarrow Sb_2O_3$	1,1972	0,07814
0,89865—1	0,79186	$Sb \leftrightarrow Sb_2O_4$	1,2629	0,10135
0,87663—1	0,75272	$Sb \leftrightarrow Sb_2O_5$	1,3285	0,12337
0,85541—1	0,71682	$Sb \leftrightarrow Sb_2S_3$	1,3951	0,14459
0,97679—1	0,94796	$Sb_2O_3 \leftrightarrow Sb_2O_4$	1,0549	0,02321

Sc Ат. вес = 44,956; lg A = 1,65279

lg F	F		F	lg F
0,81423—1	0,65197	$Sc \leftrightarrow Sc_2O_3$	1,5338	0,18577

Se Ат. вес = 78,96; lg A = 1,89741

lg F	F		F	lg F
0,85225—1	0,71162	$Se \leftrightarrow SeO_2$	1,4052	0,14775
0,79375—1	0,62194	$Se \leftrightarrow SeO_3$	1,6078	0,20625
0,78691—1	0,61222	$Se \leftrightarrow H_2SeO_3$	1,6334	0,21309
0,73613—1	0,54466	$Se \leftrightarrow H_2SeO_4$	1,8360	0,26387
0,44979—1	0,28170	$Se \leftrightarrow BaSeO_4$	3,5498	0,55021

Si Ат. вес = 28,086; lg A = 1,44846

lg F	F		F	lg F
0,66973—1	0,46744	$Si \leftrightarrow SiO_2$	2,1393	0,33027
0,57112—1	0,37249	$SiF_4 \leftrightarrow Ba[SiF_6]$	2,6846	0,42888
0,78290—1	0,60660	$SiF_6 \leftrightarrow CaF_2$	1,6485	0,21710
0,76136—1	0,57724	$SiO_2 \leftrightarrow SiF_4$	1,7324	0,23864
0,33248—1	0,21502	$SiO_2 \leftrightarrow Ba[SiF_6]$	4,6507	0,66752
0,88608—1	0,76927	$SiO_2 \leftrightarrow H_2SiO_3$	1,2999	0,11392

Sn Ат. вес = 118,69; lg A = 2,07441

lg F	F		F	lg F
0,72105—1	0,52607	$Sn \leftrightarrow SnCl_2 \cdot 2H_2O$	1,9009	0,27895
0,94507—1	0,88120	$Sn \leftrightarrow SnO$	1,1348	0,05493
0,89633—1	0,78764	$Sn \leftrightarrow SnO_2$	1,2696	0,10367
0,89615—1	0,78732	$Sn \leftrightarrow SnS$	1,2701	0,10385
0,81241—1	0,64924	$Sn \leftrightarrow SnS_2$	1,5403	0,18759
0,95126—1	0,89383	$SnO \leftrightarrow SnO_2$	1,1188	0,04874

lg F	F		F	lg F
		Sr Ат. вес = 87,62; lg A = 1,94260		
0,77342—1	0,59350	Sr ↔ $SrCO_3$	1,6845	0,22658
0,65558—1	0,45246	Sr ↔ $Sr(C_2O_4)\cdot H_2O$ (оксалат)	2,2101	0,34442
0,63378—1	0,43031	Sr ↔ $SrCrO_4$	2,3239	0,36622
0,92716—1	0,84560	Sr ↔ SrO	1,1826	0,07284
0,51813—1	0,32971	Sr ↔ $Sr(OH)_2\cdot 8H_2O$	3,0330	0,48187
0,67854—1	0,47702	Sr ↔ $SrSO_4$	2,0963	0,32146
0,61702—1	0,41402	Sr ↔ $Sr(NO_3)_2$	2,4153	0,38298
0,87273—1	0,74598	$Sr(NO_3)_2$ ↔ $Sr(NO_3)_2\cdot 4H_2O$	1,3405	0,12727
0,84626—1	0;70187	SrO ↔ $SrCO_3$	1,4248	0,15374
0,75138—1	0,56413	SrO ↔ $SrSO_4$	1,7726	0,24862
		Ta Ат. вес = 180,948; lg A = 2,25756		
0,70342—1	0,50515	Ta ↔ $TaCl_5$	1,9796	0,29658
0,91328—1	0,81900	Ta ↔ Ta_2O_5	1,2210	0,08672
0,20986	1,6213	$TaCl_5$ ↔ Ta_2O_5	0,61680	0,79014—1
		Te Ат. вес = 127,60; lg A = 2,10585		
0,90282—1	0,79950	Te ↔ TeO_2	1,2508	0,09718
0,86133—1	0,72665	Te ↔ TeO_3	1,3762	0,13867
0,81890—1	0,65902	Te ↔ H_2TeO_4	1,5174	0,18110
		Th Ат. вес = 232,05; lg A = 2,36559		
0,65278—1	0,44955	Th ↔ $Th(C_2O_4)_2\cdot 6H_2O$ (оксалат)	2,2244	0,34722
0,79286—1	0,62067	Th ↔ $ThCl_4$	1,6112	0,20714
0,68427—1	0,48335	Th ↔ $Th(NO_3)_4$	2,0689	0,31573
0,94389—1	0,87880	Th ↔ ThO_2	1,1379	0,05611
0,88833—1	0,77327	Th ↔ $Th(OH)_4$	1,2932	0,11167
0,93926—1	0,86948	$Th(NO_3)_4$ ↔ $Th(NO_3)_4\cdot 4H_2O$	1,1501	0,06074
0,83854—1	0,68950	$Th(NO_3)_4$ ↔ $Th(NO_3)_4\cdot 12H_2O$	1,4503	0,16146
		Ti Ат. вес = 47,90; lg A = 1,68034		
0,13354—1	0,13600	Ti ↔ $TiO(C_9H_6NO)_2$ (8-оксихинолинат)	7,3530	0,86646
0,49209—1	0,31052	Ti ↔ $TiCl_3$	3,2204	0,50791
0,40225—1	0,25248	Ti ↔ $TiCl_4$	3,9605	0,59775
0,29997—1	0,19951	Ti ↔ $K_2[TiF_6]$	5,0122	0,70003

lg F	F		F	lg F
0,47633—1	0,29945	Ti ↔ $TiO[SO_4]$	3,3394	0,52367
0,77779—1	0,59950	Ti ↔ TiO_2	1,6680	0,22221
0,62446—1	0,42117	TiO_2 ↔ $TiCl_4$	2,3743	0,37554
0,35575—1	0,22686	TiO_2 ↔ $TiO(C_9H_6NO)_2$ (8-оксихинолинат)	4,4081	0,64425
		Tl Ат. вес = 204,37; lg A = 2,31042		
0,94051—1	0,87197	Tl ↔ Tl_2CO_3	1,1468	0,05949
0,93053—1	0,85218	Tl ↔ TlCl	1,1735	0,06947
0,89152—1	0,77897	Tl ↔ Tl_2CrO_4	1,2837	0,10848
0,79024—1	0,61694	Tl ↔ TlJ	1,6209	0,20976
0,88499—1	0,76734	Tl ↔ $TlNO_3$	1,3032	0,11501
0,98333—1	0,96233	Tl ↔ Tl_2O	1,0391	0,01667
0,95178—1	0,89492	Tl ↔ Tl_2O_3	1,1174	0,04822
0,90833—1	0,80971	Tl ↔ Tl_2SO_4	1,2350	0,09167
0,96845—1	0,92993	Tl_2O ↔ Tl_2O_3	1,0753	0,03155
		U Ат. вес = 238,03; lg A = 2,37663		
0,83006—1	0,67617	U ↔ UF_6	1,4789	0,16994
0,94522—1	0,88150	U ↔ UO_2	1,1344	0,05478
0,74911—1	0,56119	U ↔ $UO_2(CH_3COO)_2\cdot 2H_2O$ (ацетат)	1,7819	0,25089
0,52940—1	0,33838	U ↔ $UO_2(C_9H_6NO)_2\cdot(C_9H_7NO)$ (8-оксихинолинат)	2,9553	0,47060
0,67581—1	0,47403	U ↔ $UO_2(NO_3)_2\cdot 6H_2O$	2,1095	0,32419
0,82396—1	0,66674	U ↔ $(UO_2)_2P_2O_7$	1,4998	0,17604
0,92021—1	0,83216	U ↔ UO_3	1,2017	0,07979
0,87555—1	0,75085	U ↔ $Na_2U_2O_7$	1,3318	0,12445
0,92840—1	0,84800	U ↔ U_3O_8	1,1792	0,07160
0,98318—1	0,96200	UO_2 ↔ U_3O_8	1,0395	0,01682
		V Ат. вес = 50,942; lg A = 1,70708		
0,51035—1	0,32385	V ↔ VCl_3	3,0878	0,48965
0,78832—1	0,61421	V ↔ VO_2	1,6281	0,21168
0,71171—1	0,51489	V ↔ VO_3	1,9422	0,28829
0,63898—1	0,43549	V ↔ NH_4VO_3	2,2963	0,36102
0,62097—1	0,41780	V ↔ $NaVO_3$	2,3934	0,37903
0,83237—1	0,67973	V ↔ V_2O_3	1,4711	0,16763
0,14687—1	0,14024	V ↔ $V_2O_3(C_9H_6NO)_4$ (8-оксихинолинат)	7,1307	0,85313

lg F	F		F	lg F
0,74833—1	0,56019	V ↔ V_2O_5	1,7851	0,25167
0,20997—1	0,16217	V ↔ $Pb_2V_2O_7$	6,1664	0,79003
0,91596—1	0,82406	V_2O_3 ↔ V_2O_5	1,2135	0,08404
		W Ат. вес = 183,85; lg *A* = 2,26447		
0,70683—1	0,50913	W ↔ WCl_5	1,9642	0,29317
0,56190—1	0,36467	W ↔ $WO_2(C_9H_6NO)_2$ (8-оксихинолинат)	2,7422	0,43810
0,89926—1	0,79298	W ↔ WO_3	1,2611	0,10074
0,79637—1	0,62570	W ↔ Na_2WO_4	1,5982	0,20363
0,94977—1	0,89078	Na_2WO_4 ↔ $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	1,1226	0,05023
0,10289	1,2673	Na_2WO_4 ↔ WO_3	0,78906	0,89711—1
		Y Ат. вес 88,905: lg *A* = 1,94893		
0,89622—1	0,78746	Y ↔ Y_2O_3	1,2699	0,10378
		Zn Ат. вес = 65,37; lg *A* = 1,81538		
0,47397—1	0,29783	Zn ↔ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (ацетат)	3,3576	0,52603
0,28694—1	0,19362	Zn ↔ $Zn(C_7H_6NO_2)_2$ (антранилат)	5,1649	0,71306
0,26677—1	0,18483	Zn ↔ $Zn(C_9H_6NO)_2$ (8-оксихинолинат)	5,4104	0,73323
0,18423—1	0,15284	Zn ↔ $Zn(C_{10}H_6NO_2)_2 \cdot H_2O$ (хинальдинат)	6,5429	0,81577
0,68094—1	0,47967	Zn ↔ $ZnCl_2$	2,0848	0,31906
0,11790—1	0,13119	Zn ↔ $ZnHg(SCN)_4$	7,6225	0,88210
0,56404—1	0,36647	Zn ↔ $ZnNH_4PO_4$	2,7288	0,43596
0,90492—1	0,80338	Zn ↔ ZnO	1,2447	0,09508
0,63257—1	0,42911	Zn ↔ $Zn_2P_2O_7$	2,3304	0,36743
0,82669—1	0,67095	Zn ↔ ZnS	1,4904	0,17331
0,53805—1	0,34519	Zn ↔ $Zn(NO_3)_2$	2,8970	0,46195
0,80388—1	0,63662	$Zn(NO_3)_2$ ↔ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1,5708	0,19612
0,81223—1	0,64898	ZnO ↔ $ZnCO_3$	1,5409	0,18777
0,65912—1	0,45616	ZnO ↔ $ZnNH_4PO_4$	2,1922	0,34088
0,72765—1	0,53414	ZnO ↔ $Zn_2P_2O_7$	1,8722	0,27235
0,83988—1	0,69164	$ZnSO_4$ ↔ $BaSO_4$	1,4458	0,16012
0,60740—1	0,40494	Zn ↔ $ZnSO_4$	2,4694	0,39260
0,74928—1	0,56141	$ZnSO_4$ ↔ $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	1,7812	0,25072

lg F	F		F	lg F
		Zr Ат. вес = 91,22; lg *A* = 1,96009		
0,13542—1	0,13659	Zr ↔ $Zr(C_9H_6NO)_4$ (8-оксихинолинат)	7,3212	0,86458
0,45189—1	0,28307	Zr ↔ $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	3,5328	0,54811
0,50768—1	0,32187	Zr ↔ $K_2[ZrF_6]$	3,1069	0,49232
0,32731—1	0,21248	Zr ↔ $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$	4,7064	0,67269
0,86941—1	0,74030	Zr ↔ ZrO_2	1,3508	0,13059
0,53658—1	0,34402	Zr ↔ ZrP_2O_7	2,9068	0,46342
0,69693—1	0,49766	Zr ↔ $ZrSiO_4$	2,0094	0,30307
0,63826—1	0,43477	ZrO_2 ↔ $K_2[ZrF_6]$	2,3001	0,36174
0,66717—1	0,46470	ZrO_2 ↔ ZrP_2O_7	2,1520	0,33283
0,89773—1	0,79018	$Zr(NO_3)_4$ ↔ $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$	1,2655	0,10227

Таблица III

Молекулярные веса важнейших химических соединений и их логарифмы

Формула	Мол. вес	lg *M*	Формула	Мол. вес	lg *M*
Ag	107,870	2,03290	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	241,430	2,38279
AgBr	187,779	2,27365	AlF_3	83,975	1,92415
AgCN	133,888	2,12675	$Na_3[AlF_6]$	209,939	2,32209
Ag_2CO_3	275,748	2,44051	AlJ_3	407,693	2,61033
AgCl	143,323	2,15631	$Al(NO_3)_3$	212,993	2,32838
Ag_2CrO_4	331,732	2,52079	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	375,128	2,57418
$Ag_2Cr_2O_7$	431,725	2,63521	Al_2O_3	101,960	2,00842
AgJ	234,774	2,37065	1/6 Al_2O_3	16,993	1,23027
$AgNO_2$	153,875	2,18717	$Al(OH)_3$	78,002	1,89210
$AgNO_3$	169,874	2,23012	$AlPO_4$	121,951	2,08618
Ag_2O	231,739	2,36500	$Al_2(SO_4)_3$	342,146	2,5341[illegible]
Ag_3PO_4	418,580	2,62178	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	666,416	2,82374
Ag_2S	247,804	2,39411	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	474,383	2,67612
AgSCN	165,952	2,21998	$(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	453,320	2,65641
Ag_2SO_4	311,800	2,49388			
Al	26,9815	1,43106	As	74,922	1,874[illegible]
1/3Al	8,994	0,95395	$AsBr_3$	314,649	2,49784
$AlBr_3$	266,709	2,42604	$AsCl_3$	181,281	2,25835
$Al(C_9H_6NO)_3$ (8-оксихинолинат)	459,440	2,66223	$AsCl_5$	252,187	2,40173
			As_2O_3	197,841	2,29632
$AlCl_3$	133,340	2,12496	1/4 As_2O_3	49,460	1,69425

Формула	Мол. вес	lg *M*
H_3AsO_4	141,942	2,15201
As_2O_5	229,839	2,36142
As_2S_5	310,164	2,49159
Au	196,967	2,29440
$AuCN$	222,985	2,34837
$K[Au(CN)_2]$	288,105	2,45955
$K[Au(CN)_4]\cdot 1^1/_2H_2O$	367,163	2,56484
$AuCl_3$	303,326	2,48191
$H[AuCl_4]$	339,787	2,53120
$H[AuCl_4]\cdot 4H_2O$	411,847	2,61474
$K[AuCl_4]\cdot 2H_2O$	413,911	2,61691
$Na[AuCl_4]\cdot 2H_2O$	397,799	2,59964
$AuO(OH)$	229,973	2,36168
B	10,811	1,03387
BBr_3	250,538	2,39887
BCl_3	117,170	2,06882
BF_3	67,805	1,83126
$H[BF_4]$	87,813	1,94356
$K[BF_4]$	125,905	2,10020
H_3BO_3	61,832	1,79121
B_2O_3	69,619	1,84272
Ba	137,34	2,13780
$Ba(C_2O_4)$ (оксалат)	225,36	2,35287
$BaCO_3$	197,35	2,29524
$BaCl_2$	208,25	2,31859
$BaCl_2\cdot 2H_2O$	244,28	2,38789
$BaCrO_4$	253,33	2,40369
BaF_2	175,34	2,24388
$Ba(NO_3)_2$	261,35	2,41723
BaO	153,34	2,18566
$Ba(OH)_2$	171,35	2,23389
$Ba(OH)_2\cdot 8H_2O$	315,48	2,49897
$^1/_2\ Ba(OH)_2\cdot 8H_2O$	157,74	2,19794
$BaSO_4$	233,40	2,36810
$BaSeO_4$	280,30	2,44762
$Ba[SiF_6]$	279,41	2,44625
$BaTiO_3$	233,24	2,36780
Be	9,012	0,95482
$BeCO_3$	69,020	1,83897

Формула	Мол. вес	lg *M*
$BeCO_3\cdot 4H_2O$	141,080	2,14948
$BeCl_2$	79,918	1,90265
$BeCl_2\cdot 4H_2O$	151,978	2,18178
$(NH_4)_2BeF_4$	121,082	2,08308
$Be(NO_3)_2\cdot 3H_2O$	187,065	2,27199
$Be(NO_3)_2\cdot 4H_2O$	205,080	~~1,39813~~ 2,31193
BeO	25,011	~~1,63373~~ 1,39813
$Be(OH)_2$	43,026	~~2,28322~~ 1,63373
$Be_2P_2O_7$	191,965	~~2,02149~~ 2,28322
$BeSO_4$	105,072	~~2,24830~~ 2,02149
$BeSO_4\cdot 4H_2O$	177,132	~~2,31193~~ 2,24830
Bi	208,98	2,32011
$Bi(C_9H_6NO)_3$ (оксихинолинат)	641,44	2,80716
$Bi(C_9H_6NO)_3\cdot H_2O$	659,45	2,81918
$BiCl_3$	315,34	2,49878
BiJ_3	589,69	2,77062
$K[BiJ_4]$	755,70	2,87835
$Bi(NO_3)_3\cdot 5H_2O$	485,07	2,68579
$BiOCl$	260,43	2,41569
$BiONO_3\cdot H_2O$	305,00	2,48430
Bi_2O_3	465,96	2,66835
Bi_2O_5	497,96	2,69719
$BiPO_4$	303,95	2,48280
Bi_2S_3	514,15	2,71109
Br	79,909	1,90260
HBr	80,917	1,90804
$HBrO$	96,916	1,98639
BrO_3^-	127,906	2,10689
$HBrO_3$	128,914	2,11030
C	12,011	1,07958
HCN	27,026	1,43179
$HSCN$	59,090	1,77151
CH_3Br	94,944	1,97747
CH_3Cl	50,488	1,70319
CH_3F	34,033	1,53190
CH_3J	141,939	2,15210
CN^-	26,018	1,41528
CNS^-	58,082	1,76404

Формула	Мол. вес	lg *M*
CO	28,010	1,44731
CO_2	44,009	1,64354
CO_3^-	60,008	1,77821
C_2H_5Br	108,971	2,03731
C_2H_5Cl	64,515	1,80966
C_2H_5F	48,060	1,68178
C_2H_5J	155,966	2,19303
C_5H_5N (пиридин)	79,102	1,89819
C_6H_6	78,114	1,89273
Ca	40,08	1,60293
$CaBr_2$	199,90	2,30081
CaC_2	64,10	1,80686
$Ca(C_2O_4)$ (оксалат)	128,10	2,10755
$^1/_2\ Ca(C_2O_4)$	64,051	1,80653
$Ca(C_2O_4)\cdot H_2O$	146,12	2,16471
$CaCO_3$	100,09	2,00039
$CaCl_2$	110,99	2,04528
$CaCl_2\cdot 6H_2O$	219,08	2,34062
$CaOCl_2$	126,99	2,10377
CaF_2	78,08	1,89254
$CaMoO_4$	200,02	2,30107
$Ca(NO_3)_2$	164,09	2,21508
$Ca(NO_3)_2\cdot 4H_2O$	236,15	2,37319
CaO	56,08	1,74881
$Ca(OH)_2$	74,09	1,86976
$Ca_3(PO_4)_2$	310,18	2,49161
$CaSO_4$	136,14	2,13399
$CaSO_4\cdot {}^1/_2H_2O$	145,15	2,16182
$CaSO_4\cdot 2H_2O$	172,17	2,23596
$Ca[SiF_6]$	182,15	2,26043
Cd	112,40	2,05077
$CdBr_2$	272,22	2,43492
$CdBr_2\cdot 4H_2O$	344,28	2,53691
$Cd(C_{10}H_6NO_2)_2$ (хинальдат)	456,73	2,65966
$CdCO_3$	172,41	2,23657
$CdCl_2$	183,31	2,26318
$CdCl_2\cdot H_2O$	201,32	2,30388
$Cd(NO_3)_2$	236,41	2,37367

Формула	Мол. вес	lg *M*
$Cd(NO_3)_2\cdot 2H_2O$	272,44	2,43527
$Cd(NO_3)_2\cdot 4H_2O$	308,47	2,48922
CdO	128,40	2,10857
$Cd(OH)_2$	146,41	2,16557
$Cd_2P_2O_7$	398,74	2,60069
CdS	144,46	2,15975
$CdSO_4$	208,46	2,31903
$CdSO_4\cdot {}^8/_3\ H_2O$	256,50	2,40909
Ce	140,12	2,14650
$Ce_2(C_2O_4)_3$	544,29	2,73582
$Ce_2(C_2O_4)_3\cdot 9H_2O$	706,42	2,84906
$Ce_2(C_2O_4)_3\cdot 10H_2O$	724,44	2,86000
$Ce(C_9H_6NO)_3$ (оксихинолинат)	572,58	2,75784
$CeCl_3$	246,48	2,39178
$CeCl_3\cdot 7H_2O$	372,58	2,57122
$Ce(NO_3)_3$	326,13	2,51339
$Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$	434,22	2,63771
$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6\cdot 2H_2O$	584,25	2,76660
CeO_2	172,12	2,23583
Ce_2O_3	328,24	2,51619
Ce_3O_4	484,36	2,68516
$CePO_4$	235,09	2,37123
$Ce(SO_4)_2$	332,24	2,52144
$Ce(SO_4)_2\cdot 4H_2O$	404,30	2,60670
$(NH_4)_4[Ce(SO_4)_4]\cdot 2H_2O$	632,55	2,80110
$Ce_2(SO_4)_3$	568,42	2,75467
$Ce_2(SO_4)_3\cdot 8H_2O$	712,54	2,85281
Cl	35,453	1,54966
HCl	36,461	1,56183
$HClO$	52,461	1,71984
$HClO_3$	84,458	1,92664
$(C_{20}H_{16}N_4)\cdot HClO_3$ (нитронат)	396,834	2,59861
$HClO_4$	100,457	2,00198
$(C_{20}H_{16}N_4)\cdot HClO_4$ (нитронат)	412,833	2,61577
Co	58,933	1,77036
$CoBr_2$	218,75	2,33995

Формула	Мол. вес	lg M
$CoBr_2 \cdot 6H_2O$	326,84	2,51433
$Co(C_2O_4) \cdot 2H_2O$	182,98	2,26240
$Co(C_9H_6NO)_2 \cdot 2H_2O$ (8-оксихинолинат)	383,27	2,58351
$Co(C_{10}H_6NO_2)_3 \cdot 2H_2O$ (α-нитрозо-β-нафтолат)	611,46	2,78637
$CoCl_2$	129,84	2,11341
$CoCl_2 \cdot 2H_2O$	165,87	2,21977
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	237,93	2,37645
$Co(NO_3)_2$	182,94	2,26231
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	291,03	2,46394
CoO	74,93	1,87466
Co_2O_3	165,86	2,21974
Co_3O_4	240,80	2,38166
$Co_2P_2O_7$	291,81	2,46510
CoS	91,00	1,95904
$CoSO_4$	155,00	2,19033
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	281,10	2,44886
$Co_2(SO_4)_3$	406,05	2,60858
$Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	730,32	2,86351
$K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	437,35	2,64083
Cr	51,996	1,71597
$CrCl_2$	122,90	2,08955
$CrCl_3$	158,36	2,19965
$Cr(NO_3)_3$	238,01	2,37660
$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	400,14	2,60221
CrO	67,995	1,83248
Cr_2O_3	151,989	2,18181
$Cr(OH)_3$	103,017	2,01291
$Cr_2(SO_4)_3$	392,17	2,59348
$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	716,44	2,85518
$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	499,40	2,69845
$(NH_4)Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	478,34	2,67974
Cs	132,905	2,12354
$CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	568,19	2,75449
Cs_2CO_3	325,82	2,51298
$CsCl$	168,36	2,22624
$CsClO_4$	232,35	2,36615
Cs_2CrO_4	381,80	2,58184

Формула	Мол. вес	lg M
$Cs_2Cr_2O_7$	481,80	2,68287
CsJ	259,81	2,41466
$CsNO_3$	194,91	2,28983
Cs_2O	281,81	2,44996
Cs_2SO_4	361,87	2,55855
Cu	63,54	1,80305
$Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$	199,64	2,30025
$Cu(C_7H_6NO_2)_2$ (салицилальдоксимат)	335,80	2,52608
$Cu(C_9H_6NO)_2$ (8-оксихинолинат)	351,85	2,54636
$Cu(C_{10}H_6NO_2)_2 \cdot H_2O$ (хинальдинат)	425,88	2,62929
$Cu(C_{12}H_{10}NOS)_2 \cdot H_2O$ (тионалидат)	514,09	2,71104
$Cu(C_{14}H_{11}NO_2)$ (купронат)	288,79	2,46059
$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	221,10	2,34459
$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	344,65	2,53738
Cu_2Cl_2	197,99	2,29665
$CuCl_2$	134,45	2,12856
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	170,48	2,23167
$Cu(NO_3)_2$	187,55	2,27312
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	241,59	2,38308
$Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	295,64	2,47076
CuO	79,54	1,90059
$Cu(OH)_2$	97,55	1,98923
Cu_2O	143,08	2,15558
CuS	95,60	1,98046
Cu_2S	159,14	2,20178
$CuSCN$	121,62	2,08500
$Cu(SCN)_2$	179,70	2,25455
$CuSO_4$	159,60	2,20303
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	249,68	2,39738
$[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$	245,74	2,39047
F	18,9984	1,27871
$(C_6H_5)_3SnF$	369,01	2,56701
H_2F_2	40,01	1,60217
Fe	55,847	1,74700
$Fe(C_9H_6NO)_3$ (8-оксихинолинат)	488,31	2,68870

Формула	Мол. вес	lg M
$Fe(CN)_6$	211,96	2,32626
$FeCO_3$	115,86	2,06393
$FeCl_2$	126,75	2,10295
$FeCl_3$	162,21	2,21008
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	270,30	2,43185
FeJ_2	309,66	2,49088
$Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	287,95	2,45932
$Fe(NO_3)_3$	241,86	2,38357
$Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	349,95	2,54400
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	404,00	2,60638
FeO	71,85	1,85643
Fe_2O_3	159,69	2,20327
Fe_3O_4	231,55	2,36465
$Fe(OH)_2$	89,86	1,95357
$Fe(OH)_3$	106,87	2,02886
$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	501,60	2,70036
FeS	87,91	1,94404
FeS_2	119,98	2,07911
$FeSO_4$	151,91	2,18159
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278,01	2,44406
$Fe_2(SO_4)_3$	399,87	2,60192
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	562,01	2,74975
$KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	503,25	2,70179
$(NH_4)Fe(SO_4)_4 \cdot 12H_2O$	482,19	2,68322
$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	392,14	2,59344
Ga	69,72	1,84336
$Ga(C_9H_6NO)_3$ (8-оксихинолинат)	502,18	2,70086
$GaCl_3$	176,08	2,24571
Ga_2O_3	187,44	2,27286
Ge	72,59	1,86088
$GeCl_4$	214,40	2,33122
GeO	88,59	1,94738
GeO_2	104,59	2,01949
GeS_2	136,72	2,13583
H	1,00797	0,00345
H_2O	18,015	1,25563
H_2O_2	34,015	1,53167

Формула	Мол. вес	lg M
Hg	200,59	2,30231
$HgBr_2$	360,41	2,55679
$Hg(C_{12}H_{10}NOS)_2$ (тионалидат)	633,13	2,80149
$Hg(C_2O_4)$	288,61	2,46032
$Hg(CN)_2$	252,63	2,40248
$Hg(CN)_2 \cdot HgO$	469,22	2,67138
$HgCl_2$	271,50	2,43377
Hg_2Cl_2	472,09	2,67402
$HgCrO_4$	316,58	2,50048
Hg_2J_2	654,99	2,81623
HgJ_2	454,40	2,65744
$Hg(NO_3)_2$	324,60	2,51135
$Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$	342,62	2,53481
$Hg_2(NO_3)_2$	525,20	2,72032
$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	561,22	2,74914
HgO	216,59	2,33565
Hg_2O	417,18	2,62032
HgS	232,65	2,36671
Hg_2S	433,24	2,63673
$HgSO_4$	296,65	2,47225
Hg_2SO_4	497,24	2,69657
In	114,82	2,06002
$In(C_9H_6NO)_3$ (8-оксихинолинат)	547,28	2,73821
$InCl_3$	221,18	2,34475
In_2O_3	277,64	2,44348
$InPO_4$	209,79	2,32179
In_2S_3	325,83	2,51299
J	126,904	2,10347
HJ	127,91	2,10690
JCl	162,36	2,21048
JCl_3	233,26	2,36784
HJO_3	175,91	2,24529
HJO_4	191,91	2,28309
K	39,102	1,59220
$KAl(SO_4)_2$	258,20	2,41196
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	474,38	2,67612
KH_2AsO_4	180,04	2,25537
K_2HAsO_4	218,13	2,33872
KBr	119,01	2,07559

Формула	Мол. вес	lg *M*
$KBrO_3$	167,008	2,22274
$^1/_6\ KBrO_3$	27,835	1,44467
$K_2(C_4H_4O_6)\cdot{}^1/_2H_2O$ (тартрат)	235,284	2,37159
$KNa(C_4H_4O_6)\cdot 4H_2O$	282,224	2,45062
$K(SbO)\cdot(C_4H_4O_6)\cdot{}^1/_2\ H_2O$	333,93	2,52366
$KH(C_8H_4O_4)$ (фталат кислый)	204,228	2,31012
$KH(C_2O_4)\cdot H_2O$	146,143	2,16478
$K_2C_2O_4\cdot H_2O$	184,237	2,26538
KCN	65,120	1,81371
$KHCO_3$	100,118	2,00051
K_2CO_3	138,212	2,14054
$K_2CO_3\cdot 2H_2O$	174,242	2,24115
KCl	74,555	1,87248
$KClO_3$	122,552	2,08832
$KClO_4$	138,551	2,14161
$K_3[Co(NO_2)_6]$	452,27	2,65540
$K_2Co(SO_4)_2\cdot 6H_2O$	437,35	2,64083
K_2CrO_4	194,20	2,28825
$K_2Cr_2O_7$	294,19	2,46865
$^1/_6\ K_2Cr_2O_7$	49,032	1,69048
$KCr(SO_4)_2\cdot 12H_2O$	499,40	2,69845
KF	58,10	1,76418
KHF_2	78,11	1,89271
$K_3[Fe(CN)_6]$	329,26	2,51754
$K_4[Fe(CN)_6]$	368,36	2,56627
$K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$	422,41	2,62573
$KFe(SO_4)_2\cdot 12H_2O$	503,25	2,70179
KJ	166,01	2,22014
KJO_3	214,00	2,33041
$^1/_6\ KJO_3$	35,667	1,55226
$KH(JO_3)_2$	389,91	2,59096
$^1/_{12}\ KH(JO_3)_2$	32,4925	1,51178
$KMnO_4$	158,036	2,19876
$^1/_5\ KMnO_4$	31,607	1,49978
KNO_2	85,107	1,92997
KNO_3	101,106	2,00478
K_2O	94,203	1,97407
KOH	56,109	1,74903
KH_2PO_4	136,088	2,13381

Формула	Мол. вес	lg *M*
K_2HPO_4	174,182	2,24101
K_3PO_4	212,276	2,32690
$K_2[PtCl_6]$	486,01	2,68665
$KReO_4$	289,30	2,46135
$KSCN$	97,184	1,98760
K_2SO_3	158,265	2,19939
$K_2SO_3\cdot 2H_2O$	194,295	2,28846
$KHSO_3$	120,171	2,07979
K_2SO_4	174,264	2,24121
$KHSO_4$	136,170	2,13408
K_2WO_4	326,05	2,51329
La	138,91	2,14273
$LaCl_3\cdot 7H_2O$	371,37	2,56980
$La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$	433,01	2,63650
La_2O_3	325,82	2,51298
$La_2(SO_4)_3$	566,00	2,75282
Li	6,939	0,84130
$LiBr$	86,848	1,93876
Li_2CO_3	73,886	1,86857
$LiCl$	42,392	1,62728
$LiNO_3$	68,943	1,83849
$LiNO_3\cdot 3H_2O$	122,988	2,08987
Li_2O	29,877	1,47534
$LiOH$	23,946	1,37923
Li_3PO_4	115,787	2,06366
Li_2SO_4	109,938	2,04115
$Li_2SO_4\cdot H_2O$	127,953	2,10704
Mg	24,312	1,38582
$Mg_2As_2O_7$	310,46	2,49200
$MgNH_4AsO_4\cdot 6H_2O$	289,36	2,46144
$Mg(C_9H_6NO)_2$ (8-оксихинолинат)	312,62	2,49502
$Mg(C_9H_6NO)_2\cdot 2H_2O$	348,65	2,54239
$MgCO_3$	84,32	1,92593
$Mg(HCO_3)_2$	146,34	2,16536
$MgCO_3\cdot CaCO_3$	184,41	2,26578
$MgCl_2$	95,22	1,97873
$MgCl_2\cdot 6H_2O$	203,31	2,30816
$MgCl_2\cdot KCl\cdot 6H_2O$	277,86	2,44383
$Mg(NO_3)_2$	148,34	2,17120

Формула	Мол. вес	lg *M*
$Mg(NO_3)_2\cdot 6H_2O$	256,41	2,40894
MgO	40,31	1,60541
$Mg(OH)_2$	58,33	1,76589
$MgNH_4PO_4\cdot 6H_2O$	245,41	2,38989
$Mg_2P_2O_7$	222,57	2,34747
$MgSO_4$	120,37	2,08052
$MgSO_4\cdot 7H_2O$	246,48	2,39178
Mn	54,9381	1,73987
$MnCO_3$	114,95	2,06051
$MnCl_2$	125,84	2,09982
$MnCl_2\cdot 4H_2O$	197,90	2,29645
$Mn(NO_3)_2$	178,95	2,25273
$Mn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$	287,04	2,45794
MnO	70,94	1,85089
MnO_2	86,94	1,93922
Mn_2O_3	157,87	2,19830
MnO_4^-	118,93	2,07529
Mn_3O_4	228,81	2,35948
Mn_2O_7	221,87	2,34610
$Mn(OH)_2$	88,95	1,94915
$Mn_2P_2O_7$	283,82	2,45304
$MnNH_4PO_4\cdot H_2O$	185,96	2,26942
MnS	87,00	1,93952
$MnSO_4$	151,00	2,17898
$MnSO_4\cdot 4H_2O$	223,06	2,34842
$MnSO_4\cdot 5H_2O$	241,07	2,38215
$MnSO_4\cdot 7H_2O$	277,10	2,44264
Mo	95,94	1,98200
$MoO_2(C_9H_6NO)_2$ (8-оксихинолинат)	416,25	2,61936
MoO_3	143,94	2,15818
$12\ MoO_3\cdot(NH_4)_3PO_4$	1876,37	3,27333
$12MoO_3\cdot(NH_4)_3PO_4\cdot 6H_2O$	1984,46	3,29764
MoO_4^-	159,94	2,20396
$H_2MoO_4\cdot H_2O$	179,97	2,25520
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$	1235,85	3,09197
MoS_2	160,07	2,20431
MoS_3	192,13	2,28360
N	14,0067	1,14634
NH_3	17,031	1,23124

Формула	Мол. вес	lg *M*
NH_4	18,039	1,25622
$N_2H_4\cdot HCl$	68,507	1,83573
$N_2H_4\cdot 2HCl$	104,968	2,02106
$N_2H_4\cdot H_2O$	50,061	1,69950
$N_2N_4\cdot H_2SO_4$	130,122	2,11435
NH_2OH	33,030	1,51891
$NH_2OH\cdot HCl$	69,491	1,84193
$2NH_2OH\cdot H_2SO_4$	164,136	2,21520
NH_4Br	97,948	1,99099
$NH_4(C_2H_3O_2)$	77,083	1,88696
$(NH_4)_2(C_2O_4)\cdot H_2O$	142,111	2,15262
$(NH_4)_2CO_3$	96,086	1,98266
$(NH_4)_2CO_3\cdot H_2O$	114,101	2,05729
$(NH_4)HCO_3$	79,055	1,89793
NH_4Cl	53,492	1,72829
NH_4ClO_4	117,488	2,06996
$(NH_4)_2CrO_4$	152,07	2,18204
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	252,06	2,40150
NH_4F	37,04	1,56867
$NH_4F\cdot HF$	57,04	1,75618
NH_4J	144,94	2,16119
NH_4NO_3	80,043	1,90333
NH_4OH	35,046	1,54464
$NH_4H_2PO_4$	115,025	2,06080
$(NH_4)_2HPO_4$	132,056	2,12075
$(NH_4)_3PO_4\cdot 14\ MoO_3$	2164,25	3,33530
$NH_4MgPO_4\cdot 6H_2O$	245,41	2,38989
$NH_4NaHPO_4\cdot 4H_2O$	209,067	2,32028
NH_4ZnPO_4	178,38	2,25134
$(NH_4)_2[PdCl_6]$	355,2	2,55047
$(NH_4)_2[PtCl_6]$	443,89	2,64728
$(NH_4)_2S$	68,142	1,83341
NH_4SCN	76,121	1,88151
$(NH_4)_2SO_4$	132,138	2,12102
NH_4HSO_4	115,107	2,06111
$(NH_4)Fe(SO_4)_2\cdot 12H_2O$	482,19	2,68322
$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot 6H_2O$	392,14	2,59344
$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2\cdot 6H_2O$	395,00	2,59660
$(HN_4)_2S_2O_8$	228,198	2,35832
NH_4VO_3	116,98	2,06810

Формула	Мол. вес	lg *M*
NO	30,006	1,47721
N_2O	44,013	1,64358
NO_2	46,005	1,66281
HNO_2	47,013	1,67222
NO_3^-	62,004	1,79242
HNO_3	63,012	1,79942
$(C_{20}H_{16}N_4)\cdot HNO_3$ (нитронат)	375,39	2,57448
N_2O_3	76,011	1,88088
N_2O_4	92,010	1,96384
N_2O_5	108,009	2,03346
Na	22,9898	1,36154
$Na_3[AlF_6]$	209,939	2,32209
$NaAsO_2$	129,91	2,11364
Na_2HAsO_3	169,91	2,23022
Na_2HAsO_4	185,91	2,26930
$Na_2HAsO_4\cdot 7H_2O$	312,02	2,49418
$Na_2HAsO_4\cdot 12H_2O$	402,09	2,60432
$Na_2B_4O_7$	201,22	2,30367
$Na_2B_4O_7\cdot 10\,H_2O$	381,37	2,58135
$^1/_2\,Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$	190,68	2,28030
$NaBiO_3$	279,97	2,44711
NaBr	102,899	2,01242
$NaBr\cdot 2H_2O$	138,929	2,14279
$NaBrO_3$	150,90	2,17869
$Na_2(C_2H_3O_2)\cdot 3H_2O$	136,079	2,13379
$Na_2(C_4H_4O_6)\cdot 2H_2O$ (тертрат)	230,08	2,36188
$Na_2(C_2O_4)$	133,998	2,12709
$^1/_2\,Na_2(C_2O_4)$	66,999	1,82606
$Na_2H_2(C_{10}H_{12}N_2O_8)$ (комплексон III)	336,209	2,52661
$Na_2H_2(C_{10}H_{12}N_2O_8)\cdot 2H_2O$	372,239	2,57082
NaCN	49,008	1,69026
Na_2CO_3	105,99	2,02527
$Na_2CO_3\cdot 10\,H_2O$	286,138	2,45658
$^1/_2\,Na_2CO_3\cdot 10H_2O$	143,069	2,15555
$NaHCO_3$	84,006	1,92431
NaCl	58,443	1,76673
$NaClO_3$	106,440	2,02710
$NaClO_4$	122,439	2,08792

Формула	Мол. вес	lg *M*
$NaClO_4\cdot H_2O$	140,464	2,14757
$Na_3[Co(NO_2)_6]$	403,93	2,60630
$Na_3[Co(NO_2)_6]\cdot{}^1/_2\,H_2O$	412,94	2,61588
Na_2CrO_4	161,972	2,20944
$Na_2CrO_4\cdot 4H_2O$	234,032	2,36928
$Na_2Cr_2O_7$	261,965	2,41824
$Na_2Cr_2O_7\cdot 2H_2O$	298,00	2,47422
NaF	41,988	1,62313
$Na_4[Fe(CN)_6]\cdot 10H_2O$	484,07	2,68491
NaJ	149,89	2,17577
$NaJO_3$	197,89	2,29643
$NaJO_4$	213,89	2,33019
$Na_2MoO_4\cdot 2H_2O$	241,95	2,38373
$NaNO_2$	68,995	1,83882
$NaNO_3$	84,994	1,92939
Na_2O	61,98	1,79224
Na_2O_2	77,978	1,89197
NaOH	39,997	1,60203
$NaH_2PO_2\cdot H_2O$	105,993	2,02528
NaH_2PO_4	119,946	2,07898
$NaH_2PO_4\cdot 2H_2O$	156,006	2,19314
Na_2HPO_4	141,958	2,15216
$Na_2HPO_4\cdot 12H_2O$	358,138	2,55405
Na_3PO_4	163,940	2,21468
$Na_3PO_4\cdot 12H_2O$	380,120	2,57992
$NaNH_4HPO_4$	137,007	2,13674
$NaNH_4HPO_4\cdot 4H_2O$	209,07	2,32029
$Na_4P_2O_7$	265,901	2,42472
$Na_4P_2O_7\cdot 10H_2O$	446,051	2,64938
Na_2S	78,044	1,89234
$Na_2S\cdot 9H_2O$	240,179	2,38053
NaHS	56,062	1,74867
NaSCN	81,072	1,90887
Na_2SO_3	126,041	2,10051
$Na_2SO_3\cdot 7H_2O$	252,146	2,40165
$NaHSO_3$	104,059	2,01728
$Na_2S_2O_3$	158,105	2,19894
$Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$	248,180	2,39477
$^1/_2\,Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$	124,090	2,09375
Na_2SO_4	142,040	2,15241

Формула	Мол. вес	lg *M*
$Na_2SO_4\cdot 10\,H_2O$	322,190	2,50812
$NaHSO_4$	120,058	2,07939
$NaHSO_4\cdot H_2O$	138,073	2,14011
Na_2SiO_3	122,06	2,08658
$Na_2SnO_3\cdot 3H_2O$	266,712	2,42604
$Na_2U_2O_7\cdot 6H_2O$	742,12	2,87047
$NaMg(UO_2)_3\cdot(C_2H_3O_2)_9\cdot 6H_2O$	1496,88	3,17518
$NaMg(UO_2)_3\cdot(C_2H_3O_2)_9\cdot 8H_2O$	1532,91	3,18550
$NaZn(UO_2)_3\cdot(C_2H_3O_2)_9\cdot 6H_2O$	1537,93	3,18694
$NaVO_3\cdot 4\,H_2O$	193,99	2,28778
Na_2WO_4	293,83	2,46810
$Na_2WO_4\cdot 2H_2O$	329,86	2,51833
Nb	92,906	1,96804
$NbCl_5$	270,17	2,43164
Nb_2O_5	265,81	2,42457
Nd	144,24	2,15909
Nd_2O_3	366,48	2,52696
Ni	58,71	1,76871
$Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$ (диметилглиоксимат)	288,93	2,46080
$Ni(C_2H_6NO)_2$ (8-оксихинолинат)	347,02	2,54035
$Ni(C_2H_6NO)\cdot 2H_2O$	383,05	2,58326
$NiCO_3$	118,72	2,07452
$NiCl_2$	129,62	2,11268
$NiCl_2\cdot 6H_2O$	237,71	2,37605
$Ni(NO_3)_2$	182,72	2,26179
$Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$	290,81	2,46361
NiO	74,71	1,87338
Ni_2O_3	165,42	2,21859
$Ni_2P_2O_7$	291,36	2,46443
NiS	90,77	1,95794
$NiSO_4$	154,77	2,18969
$NiSO_4\cdot 7H_2O$	280,88	2,44852
$Ni(NH_4)_2(SO_4)_2\cdot 6H_2O$	395,01	2,59661
Os	190,2	2,27921

Формула	Мол. вес	lg *M*
$OsCl_4$	332,0	2,52114
OsO_2	222,2	2,34674
OsO_4	254,2	2,40518
P	30,9738	1,49099
PBr_3	270,701	2,43249
PCl_3	137,333	2,13778
$POCl_3$	153,332	2,18563
PCl_5	208,239	2,31856
PH_3	33,998	1,53145
PO_3	78,971	1,89747
HPO_3	79,979	1,90298
H_3PO_3	81,995	1,91379
P_2O_3	109,945	2,04118
PO_4	94,970	1,97759
HPO_4	95,978	1,98217
H_3PO_4	97,994	1,99120
P_2O_5	141,943	2,15211
$P_2O_5\cdot 24MoO_3$	3596,40	3,55587
$H_4P_2O_7$	177,975	2,25036
Pb	207,19	2,31637
$Pb(C_2H_3O_2)_2$	325,28	2,51225
$Pb(C_2H_3O_2)_2\cdot 3H_2O$	379,32	2,57900
$Pb(C_2H_5)_4$	323,32	2,50964
$PbCO_3$	267,20	2,42684
$2PbCO_3\cdot Pb(OH)_2$	775,60	2,88964
$PbCl_2$	278,10	2,44420
$PbCrO_4$	323,18	2,50944
PbF_2	245,19	2,38950
PbJ_2	461,00	2,66370
$PbMoO_4$	367,13	2,56482
$Pb(NO_3)_2$	331,20	2,52009
PbO	223,19	2,34867
PbO_2	239,19	2,37874
$Pb(OH)_2$	241,20	2,38238
Pb_3O_4	685,57	2,83605
PbS	239,25	2,37885
$PbSO_4$	303,25	2,48180
$Pb(SO_4)_2$	399,31	2,60131
$PbSO_4\cdot PbO$	526,44	2,72135
$Pb_2V_2O_7$	628,26	2,79814

Формула	Мол. вес	lg *M*
$PbWO_4$	455,04	2,65805
Pd	106,4	2,02694
$Pd(C_9H_6NO)_2$ (8-оксихинолинат)	394,7	2,59627
$Pd(C_{10}H_6NO_2)_2$ (α-нитрозо-β-нафтолат)	450,7	2,65389
$Pd(CN)_2$	158,4	2,19976
$PdCl_2$	177,3	2,24871
$PdCl_2 \cdot 2H_2O$	213,3	2,32899
$PdCl_4$	248,2	2,39480
$PdCl_6$	319,1	2,50393
PdJ_2	360,2	2,55654
$Pd(NO_3)_2$	230,4	2,36248
PdO	122,4	2,08778
PdS	138,5	2,14145
PdS_2	170,5	2,23172
$PdSO_4$	202,5	2,30643
$PdSO_4 \cdot 2H_2O$	238,5	2,37749
Pr	140,907	2,14893
Pr_2O_3	329,81	2,51826
$Pr(SO_4)_3$	569,99	2,75586
Pt	195,09	2,29024
$PtCl_4$	336,90	2,52750
$PtCl_6$	407,81	2,61046
$H_2[PtCl_6]$	409,82	2,61259
$H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$	517,91	2,71426
PtO_2	227,09	2,35620
Rb	85,47	1,93181
$RbAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	520,75	2,71663
$RbBr$	165,38	2,21849
Rb_2CO_3	230,95	2,36352
$RbCl$	120,92	2,08250
$RbClO_4$	184,92	2,26699
RbJ	212,38	2,32711
$RbNO_3$	147,47	2,16870
Rb_2O	186,94	2,27170
$Rb_2[PtCl_6]$	578,75	2,76249
Rb_2SO_4	267,00	2,42651
Re	186,2	2,26998
$ReCl_3$	292,6	2,46627
$ReCl_5$	363,5	2,56050
$H_2[ReCl_6]$	400,9	2,60303
ReO_2	218,2	2,33885
ReO_3	234,2	2,36959
Re_2O_3	420,4	2,62366
ReO_4	250,2	2,39829
$(C_{20}H_{16}N_4) \cdot HReO_4$ (нитронат)	563,6	2,75097
$HReO_4$	251,2	2,40002
ReS_2	250,3	2,39846
Rh	102,905	2,01244
$RhCl_3$	209,27	2,32071
RhO_3	134,91	2,13004
Rh_2O_3	253,81	2,40451
Ru	101,07	2,00462
RuO_4	165,07	2,21767
S	32,064	1,50600
H_2S	34,080	1,53250
$C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$ (бензидинат)	282,320	2,45074
SO_2	64,064	1,80661
SO_3	80,064	1,90344
H_2SO_3	82,076	1,91422
$H_2S_2O_3$	114,141	2,05745
SO_4	96,060	1,98254
H_2SO_4	98,076	1,99156
$^1/_2\ H_2SO_4$	49,038	1,69053
$H_2S_2O_8$	194,137	2,28811
Sb	121,75	2,08547
$Sb(C_9H_6NO)_3$ (8-оксихинолинат)	554,21	2,74368
$Sb(C_{12}H_{10}NOS)_3$ (тионалидат)	770,50	2,88677
$SbCl_3$	228,11	2,35815
$SbCl_5$	299,02	2,47570
SbJ_3	502,46	2,70110
$SbO \cdot K(C_4H_4O_6) \cdot {}^1/_2\ H_2O$	333,93	2,52366
Sb_2O_3	291,50	2,46464

Формула	Мол. вес	lg *M*
Sb_2O_4	307,50	2,48785
Sb_2O_5	323,50	2,50987
Sc	44,956	1,65279
Sc_2O_3	137,910	2,13959
Se	78,96	1,89741
H_2Se	80,98	1,90838
SeO_2	110,96	2,04516
SeO_3	126,96	2,10366
H_2SeO_3	128,97	2,11050
H_2SeO_4	144,97	2,16128
Si	28,086	1,44846
$SiCl_4$	169,90	2,23019
SiF_4	104,08	2,01737
SiF_6	142,07	2,15250
$H_2[SiF_6]$	144,09	2,15863
SiO_2	60,08	1,77873
SiO_3	76,08	1,88127
H_2SiO_3	78,10	1,89265
Sm	150,35	2,17711
Sm_2O_3	348,70	2,54245
Sn	118,69	2,07441
$Sn(C_2O_4)$	206,71	2,31536
$SnCl_2$	189,60	2,27784
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	225,62	2,35336
$SnCl_4$	260,50	2,41581
SnO	134,69	2,12934
SnO_2	150,69	2,17808
SnS	150,75	2,17826
SnS_2	182,81	2,26200
Sr	87,62	1,94260
$SrBr_2 \cdot 6H_2O$	355,53	2,55088
$Sr(C_2O_4)$	175,64	2,24462
$SrCO_3$	147,63	2,16918
$SrCl_2$	158,53	2,20011
$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	266,62	2,42589
$Sr(NO_3)_2$	211,63	2,32558
$Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	283,69	2,45285
SrO	103,62	2,01544
$Sr(OH)_2$	121,63	2,08504
$Sr(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$	265,75	2,42447
$SrSO_3$	167,68	2,22448
$SrSO_4$	183,68	2,26406
Ta	180,948	2,25756
$TaCl_5$	358,21	2,55414
Ta_2O_5	441,89	2,64531
Te	127,60	2,10585
H_2Te	129,62	2,11268
$TeCl_4$	269,41	2,43042
TeO_2	159,60	2,20303
TeO_3	175,60	2,24452
H_2TeO_4	193,62	2,28695
Th	232,038	2,36556
$Th(C_9H_6NO)_4 \cdot (C_9H_7NO)$ (8-оксихинолинат)	953,81	2,97946
$Th(C_2O_4)_6 \cdot 6H_2O$	516,16	2,71278
$ThCl_4$	373,85	2,57270
$Th(NO_3)_4$	480,05	2,68129
$Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$	552,11	2,74203
$Th(NO_3)_4 \cdot 12H_2O$	696,23	2,84275
ThO_2	264,04	2,42167
$Th(OH)_4$	300,07	2,47723
$Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$	586,29	2,76811
Ti	47,90	1,68034
$TiCl_3$	154,26	2,18825
$TiCl_4$	189,71	2,27809
$TiO(C_2H_6NO)_2$ (8-оксихинолинат)	352,21	2,54680
$TiO(SO_4)$	159,96	2,20401
TiO_2	79,90	1,90255
Ti_2O_3	143,80	2,15776
$Ti_2(SO_4)_3$	383,98	2,58431
$K_2TiF_6 \cdot H_2O$	258,11	2,41181
Tl	204,37	2,31042
$TlBr$	284,28	2,45375
$Tl(C_{12}H_{10}NOS)$ (тионалидат)	420,65	2,62392
Tl_2CO_3	468,75	2,67094

Формула	Мол. вес	lg *M*
TlCl	239,82	2,37989
Tl_2CrO_4	524,73	2,71993
TlJ	331,27	2,52018
$TlNO_3$	266,37	2,42548
Tl_2O	424,74	2,62812
Tl_2O_3	456,74	2,65967
TlOH	221,38	2,34514
Tl_2SO_4	504,80	2,70312
U	238,03	2,37663
UCl_4	379,84	2,57960
UF_4	314,02	2,49696
UF_6	352,02	2,54657
UO_2	270,03	2,43141
$UO_2(C_2H_3O_2)_2$	388,12	2,58896
$UO_2(C_2H_3O_2)_2\cdot 2H_2O$	424,15	2,62752
$UO_2(C_9H_6NO)_2\cdot(C_9H_7NO)$ (8-оксихинолинат)	703,45	2,84723
$UO_2(NO_3)_2$	394,04	2,59556
$UO_2(NO_3)_2\cdot 6H_2O$	502,13	2,70082
$(UO_2)_2P_2O_7$	714,00	2,85370
$UO_2(SO_4)$	366,09	2,56359
$UO_2(SO_4)\cdot 3H_2O$	420,14	2,62339
UO_3	286,03	2,45642
U_3O_8	842,08	2,92535
V	50,942	1,70708
VCl_2	121,85	2,08583
VCl_3	157,30	2,19673
VCl_4	192,75	2,28500
VO_2	82,94	1,91876
V_2O_3	149,88	2,17574
$V_2O_3(C_9H_6NO)_4$ (8-оксихинолинат)	726,50	2,86124
V_2O_5	181,88	2,25978
V_2S_3	198,08	2,29684
V_2S_5	262,21	2,41865
W	183,85	2,26447
WCl_6	361,11	2,55764
$WO_2(C_9H_6NO)_2$ (8-оксихинолинат)	504,16	2,70257
WO_3	231,85	2,36521
WS_2	247,98	2,39442
Y	88,905	1,94893
Y_2O_3	225,81	2,35374
Yb	173,04	2,23815
Yb_2O_3	394,08	2,59559
Zn	65,37	1,81538
$Zn(C_2H_3O_2)_2$	183,46	2,26354
$Zn(C_2H_3O_2)_2\cdot 2H_2O$	219,49	2,34141
$Zn(C_7H_6NO_2)_2$ (антранилат)	337,63	2,52844
$Zn(C_9H_6NO)_2$ (8-оксихинолинат)	353,68	2,54861
$Zn(C_{10}H_6NO_2)_2\cdot H_2O$ (хинальдат)	427,71	2,63115
$ZnCO_3$	125,38	2,09823
$ZnCl_2$	136,28	2,13444
$ZnCl_2\cdot 1^1/_2\ H_2O$	163,30	2,21299
$ZnHg(SCN)_4$	498,29	2,69748
$Zn(NO_3)_2$	189,38	2,27733
$Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$	297,47	2,47345
ZnO	81,37	1,91046
$Zn(OH)_2$	99,38	1,99730
$Zn_3(PO_4)_2\cdot 4H_2O$	458,11	2,66097
$ZnNH_4PO_4$	178,38	2,25134
$Zn_2P_2O_7$	304,68	2,48384
ZnS	97,43	1,98869
$ZnSO_4$	161,43	2,20798
$ZnSO_4\cdot 7H_2O$	287,54	2,45870
$ZnSO_4\cdot(NH_4)_2SO_4\cdot 6H_2O$	401,66	2,60386
Zr	91,22	1,96009
$Zr(C_9H_6NO)_4$ (8-оксихинолинат)	667,83	2,82467
$ZrCl_4$	233,03	2,36741
$ZrOCl_2\cdot 8H_2O$	322,25	2,50820
$Zr(NO_3)_4$	339,24	2,53051
$Zr(NO_3)_4\cdot 5H_2O$	429,32	2,63278
ZrO_2	123,22	2,09068
ZrP_2O_7	265,16	2,42351
ZrS_2	155,35	2,19131
$Zr(SO_4)_2$	283,34	2,45231
$Zr(SO_4)_2\cdot 4H_2O$	355,40	2,55072

ВАЖНЕЙШИЕ РУКОВОДСТВА И СПРАВОЧНИКИ

Бусев А. И. **Аналитическая химия.** Литература на русском языке (1941—1952 гг.). М., Изд-во АН СССР, 1956, 404 стр. В книге приведена литература по приготовлению растворов, синтезу и очистке аналитических реагентов, по технике работы в аналитических лабораториях, по всем вопросам теории и практики аналитической химии.

Карякин Ю. В. **Кислотно-основные индикаторы.** М. Госхимиздат, 1951, 197 стр. В книге дается обзор различных теорий и характеристика важнейших индикаторов. Даны практические указания по применению индикаторов в различных случаях кислотно-основного титрования. Описаны колориметрические методы определения pH.

Карякин Ю. В., Ангелов И. И. **Чистые химические реактивы.** М., Геохимиздат, 1955, 583 стр. Книга является руководством по приготовлению неорганических реагентов и препаратов в лабораторных условиях. Даны краткие сведения об их химических и физических свойствах, а также описаны требования к препаратам различной чистоты.

Лурье Ю. Ю. **Справочник по аналитической химии.** М., Госхимиздат, 1962, 288 стр. В книге приведены таблицы факторов, величины эквивалентных и молекулярных весов важнейших соединений, данные о растворимости солей, константы диссоциации кислот и оснований, таблицы окислительных потенциалов и потенциалов полуволн, даны сведения об индикаторах для метода нейтрализации, окисления-восстановления, для метода осаждения и комплексообразования, приведены таблицы плотности растворов кислот и щелочей. Указаны методики приготовления буферных растворов.

Мейке В. А. **Руководство для препараторов химико-аналитических лабораторий.** М., Госгеолтехиздат, 1956, 248 стр. В книге описаны методы испытания реагентов, приготовление титрованных растворов и их стандартизация, приготовление процентных и других растворов. Имеется также описание методов приготовления некоторых реагентов и методов их очистки.

Палаузов В. А. **Химические реактивы, их свойства, полученные, методы испытаний и применение.** Харьков, ГОНТИ Украины, 1935. Книга содержит описание физических и химических свойств реагентов, способов их получения и очистки, правила обращения и хранения. Указаны применения реагентов, а также их характерные качественные реакции. Приведены методы количественных испытаний реагентов.

Перельман В. И. **Краткий справочник химика.** Изд. 7. М., «Химия», 1964. Справочник содержит физико-химические характеристики разнообразных неорганических и органических соединений. Приводятся сведения

по электрохимии, химическому анализу и лабораторной практике, некоторые сведения по физике и математике.

Руководство по препаративной неорганической химии. Под ред. Георга Брауэра. М., ИЛ, 895 стр. Перевод с немецкого. Содержит описание свыше 1000 синтезов неорганических веществ. В первой части описаны общие лабораторные методы получения неорганических веществ, работы при высоких и низких температурах, в высоком вакууме, в электрических разрядах. Вторая часть содержит описание методов получения простых веществ и их различных соединений. Третья часть посвящена методам получения групп веществ специального назначения (адсорбентов, катализаторов, светящихся препаратов и т. д.). Приводятся сведения о свойствах веществ и литература.

Справочник химика. Под ред. Б. П. Никольского. М.—Л., Госхимиздат, 1951, три тома.

Первый том первого издания содержит сведения о строении веществ, о физико-химических свойствах простых веществ и важнейших неорганических и органических соединений, таблицы линий для спектрального и рентгеноспектрального анализов, единицы измерений, физические константы и математические таблицы. Приведены краткие сведения о периодической и справочной литературе по химии на русском и иностранных языках.

Второй том первого издания содержит таблицы свойств простых веществ, неорганических соединений, таблицы показателей преломления. В таблице неорганических соединений приведены свойства 2751 вещества, таблица органических соединений содержит сведения о 8010 веществах.

В третьем томе первого издания приведены числовые величины, характеризующие химическое равновесие в растворах, сведения о растворимости, температурах замерзания и кипения, константах диссоциации, величинах произведений растворимости, буферных растворах и индикаторах; данные об электродных потенциалах, краткие сведения о весовом, объемном, газовом анализе, о лабораторной технике, технической химии и т. д.

В 1962 и 1963 гг. вышли два тома второго издания «Справочника химика».

Сусленникова В. М., Киселева Е. К. **Руководство по приготовлению титрованиых растворов.** М., Госхимиздат, 1962, 124 стр. Книга является пособием для препараторов исследовательских и заводских химико-аналитических лабораторий. В ней содержатся инструкции по приготовлению растворов, установке их титров и очистке исходных веществ, наиболее широко применяемых в практике аналитической химии.

Химические реактивы и препараты. Справочник. Под ред. В. И. Кузнецова. М., Госхимиздат, 1953, 669 стр. В книге приведены сведения о физических свойствах, реакциях, применении, правилах обращения и хранения важнейших аналитических реактивов и препаратов лабораторного назначения. В книге даются некоторые таблицы и списки реактивов специального назначения.

Meites E. L. **Handbook of Analytical Chemistry.** First Ed., New York, Toronto, London, Mc Graw. Hille Book Co, 1963. Книга содержит таблицы и справочные сведения по анализу неорганических и органических веществ; таблицы индикаторов для метода окисления-восстановления, для комплексометрического титрования; таблицу маскирующих реактивов при титровании комплексоном III; таблицу селективных методов титрований катионов металлов комплексоном.

Содержатся справочные сведения по физико-химическим и физическим методам анализа: потенциометрии, кондуктометрии, амперометрии и полярографическому анализу, спектроскопии, фотоколориметрическому, нефелометрическому и турбодиметрическому анализам, пламенной фотометрии, флюоресцентному анализу, рефрактометрии, хроматографии на бумаге и ионообменных смолах. Приведены схемы анализа сложных веществ природного происхождения и искусственно полученных веществ (резины, пластмасс, различных нефтепродуктов), методы определения функциональных групп органических соединений, сведения по техническому анализу металлов и сплавов и др.

Rauscher, Voigt, Wilke u Chemische Tabellen una Rechnentafeln für die analitische Praxis. Leipzig, 1961—1962, 280 S. Книга содержит сведения о номенклатуре химических соединений, таблицы факторов пересчета, таблицу молекулярных весов наиболее важных химических соедииений, таблицы эквивалентов, сведения о всех видах индикаторов, таблицы удельных весов растворов кислот и щелочей, сведения об электрохимическом анализе, об органических реактивах, о ионообменных смолах, о фильтрующих материалах, таблицы логарифмов и др.

Welcher F. J. Organic Analytical Reagents. New York, 1948. Издание состоит из четырех томов по 400—600 стр. Дана подробная сводка литературы и описание химико-аналитических свойств органических реактивов, применяющихся в анализе: осадителей, реактивов для фотометрических методов анализа, экстрагирования и т. д.

Реактивы неорганические. Сборник стандартов. Издание официальное. М., Гос. изд-во стандартов «Стандартгиз», 1949. Часть I. Алюминий азотнокислый — калий хромовокислый, 428 стр.; Часть II. Кальций азотнокислый — натрий хлористый, 379 стр.; Часть III. Никель—аммоний сернокислый — цинк хлористый, 240 стр.

Реактивы органические. Сборник стандартов. Издание официальное. М., Гос. изд-во стандартов «Стандартгиз», 1951, 484 стр.

Чистые химикаты и реактивы. Хемапол. Прага, 1964. 702 стр. Книга представляет справочник для химиков-аналитиков и химиков других специальностей по реактивам. Указаны молекулярный вес по углеродной шкале атомных весов, структурная формула и показатели качества для большого числа веществ. Имеется перечень реактивов по областям применения.

Čzechoslovak Fine Chemical Standards. Praha, Chemapol, Čzechoslovakia, vol. I, 540 p. Vol. II, 444 p. Vol. III, 535 p. (год издания не указан).

Приведены чехословацкие государственные стандарты на многочисленные неорганические и органические реактивы. Приведены методы контроля чистоты реактивов.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

ОГЛАВЛЕНИЕ

Павел Павлович Коростелев

Приготовление растворов
для химико-аналитических работ

Утверждено к печати
Институтом металлургии
имени А. А. Байкова

Редактор *А. И. Бусев*
Технический редактор *Е. В. Макуни*
Художник *Н. А. Липин*

Сдано в набор 2/IX 1964 г. Подписано к печати 4/XI 1964 г.
Формат 60×90[1]/16. Печ. л. 24. Уч.-изд. л. 24,2
Тираж 13 000 экз. Т-15085. Изд. № 2195. Тип. зак. № 1139.
Темплан 1964 г. № 565.

Цена 1 р. 90 к.

Издательство «Наука»
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука»
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
31	16 св.	не	на
58	17 сн.	карбонат	карбаминат
140	2 сн.	55,58	55,85
141	4 св.	Mc 5,94	Mo 95,94
	11 св.	Cl	Ce
	12 св.	ClO_2	CeO_2
150	19 св.	2,6-дихлорфенолиндио —	2,6-дихлорфенолиндо —
	21 сн.	2,6-дибромфенолиндо-лофенолят	2,6-дибромфенолиндо-фенолят
152	10 св.	т. е.	т. е. на
188	16 сн.	$HgSO_5$	$HgSO_4$
190	10 сн.	мышьяковый	мышьяковистый
200	13 св.	84153	88150
212	5 св.	кальция	магния
	15 св.	кальцию	магнию
218	4 сн.	$Th(NO_3)$	$Th(NO_3)_4$
225	9 сн.	37,3%, имеем	37,3% HCl, имеем
	7 и 8 сн.	3,6465	3,6461
235	16 св.	избытка	избытком
243	5 св.	0,05 *а*	0,05 *г*
263	21 св.	$\cdot 7H_2O$	$\cdot 6H_2O$
341	8 св.	700—100	700—1000
350	23 сн.	Yb 173,4	Yb 173,04
	6 сн.	Cu 63,56	Cu 63,54
	2 сн.	Na 22,9889	Na 22,9898
365	6 сн.	0,85692	0,86928
	5 сн.	0,25438	0,52543
371	10 сн.	2,53419	2,53421
	6 сн.	1,87454	$\bar{1}$,87461
372	8 св.	1,39813	2,31193
	9 св.	1,63373	2,39813
	10 св.	2,28322	1,63373
	11 св.	2,02149	2,28322
	12 св.	2,24830	2,02149
	13 св.	2,31193	2,24830
	2 сн.	26,078	26,018
380	2 сн.	$Rb[PtCl_6]$	$Rb_2[PtCl_6]$

П. П. Коростелев